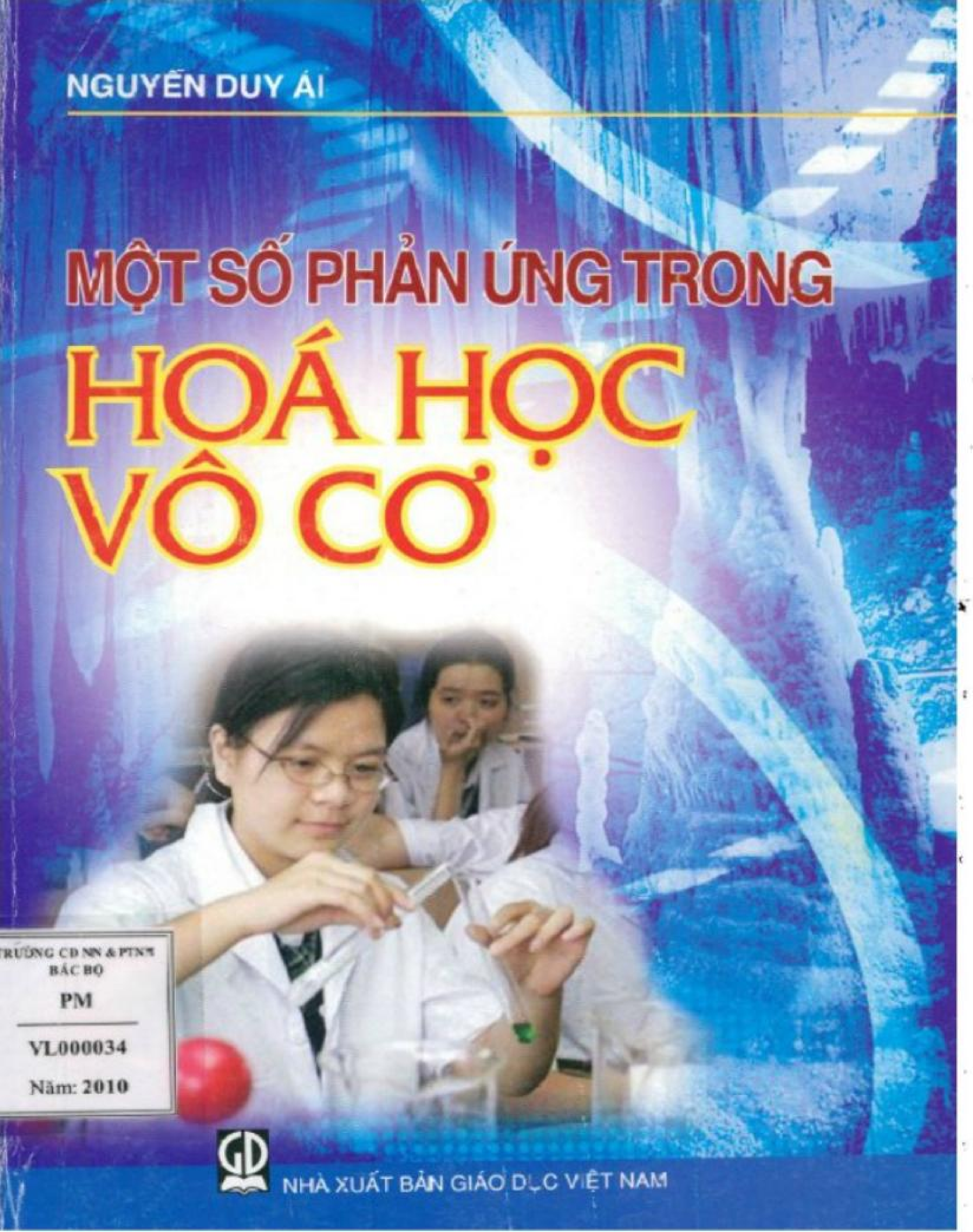


546

NGUYỄN DUY ÁI

THƯ VIỆN
Ngày:......./......./ 20....
Số:..................
VL000034

MỘT SỐ PHẢN ỨNG TRONG HOÁ HỌC VÔ CƠ

(Tái bản lần thứ nhất)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

https://tieulun.hopto.org

Công ty Cổ phần Dịch vụ xuất bản Giáo dục Hà Nội – Nhà xuất bản Giáo dục Việt Nam giữ quyền công bố tác phẩm.

19 – 2010/CXB/411 – 2244/GD   Mã số : 7K602h0 – DAI

LỜI NÓI ĐẦU

Vì sao các phản ứng hoá học có thể xảy ra ? do những động lực nào ?

Ngày nay người ta đã biết có hai động lực của mọi quá trình tự diễn biến.

Trước hết, mọi hệ chất đều có khuynh hướng tiến tới trạng thái có năng lượng dự trữ thấp nhất (nguyên lí thế năng cực tiểu). Muốn cho một phản ứng hoá học có thể tự xảy ra, phản ứng đó phải toả nhiệt.

Như vậy, biết được một phản ứng thu nhiệt hay toả nhiệt có thể dự đoán được gần đúng phản ứng đó có khả năng xảy ra hay không ; hơn thế nữa còn lí giải được nhiều điều quan trọng trong chương trình hoá học ở trường trung học.

Chẳng hạn trong thuyết điện li : Vì sao các muối như NaCl... phải đưa lên 800 °C mới nóng chảy, các liên kết trong tinh thể mới bị phá vỡ ; thế mà chỉ cần hoà tan trong nước, NaCl dễ dàng bị vỡ thành hai mảnh (Na^+ và Cl^-). Vì sao khi hoà tan NH_4NO_3 trong nước, dung dịch trở nên lạnh ngắt ; ngược lại phải cẩn thận khi hoà tan xút rắn vì dung dịch nóng bỏng lên đột ngột.

Bằng vài quy tắc đơn giản kèm theo một bảng số*, ta có thể tính được nhiệt của hầu hết các phản ứng vô cơ trong sách giáo khoa. Chẳng hạn, ta dễ dàng biết được nhiệt lượng toả ra khi đốt cháy một tấn than đá hay nhiệt lượng cần thiết để nung được một tạ vôi.

Trong việc giảng dạy hoá học ở trường trung học, ta đã quen dùng khái niệm năng lượng và sự biến đổi năng lượng của các quá trình hoá học.

Song, nếu chỉ dựa vào tiêu chuẩn "toả nhiệt, thu nhiệt" thì những phỏng đoán của chúng ta ở trên chỉ đúng khoảng 90% và ở nhiệt độ không cao. Ở nhiệt độ càng cao, sự phỏng đoán của ta càng sai lớn.

Vì sao vậy ?

* Phụ lục 1 xếp cuối sách.

https://tieulun.hopto.org

Một hệ chất bất kì vừa có khuynh hướng chuyển đến trạng thái có năng lượng thấp nhất đồng thời vừa có khuynh hướng chuyển tới trạng thái có độ mất trật tự cao nhất mà entropi là thước đo độ mất trật tự đó.

Chỉ khi đồng thời dựa vào hai động lực đó qua sự biến đổi năng lượng và sự biến đổi entropi mới dự đoán được đúng đắn khả năng xảy ra phản ứng ; hơn thế nữa, còn có thể xác định được ở nhiệt độ nào, áp suất là bao nhiêu, nồng độ các chất như thế nào thì phản ứng mới có thể xảy ra và xảy ra tốt nhất.

Mặt khác, biết được entropi của một phản ứng tăng hay giảm ta có thể xác định được dễ dàng khi nào cần tăng hay giảm nhiệt độ để phản ứng diễn ra có lợi cho ta như phản ứng tổng hợp NH_3, SO_3, phản ứng nung vôi, phản ứng trong lò cao v.v... Đành rằng cũng có thể dựa vào nhiệt của phản ứng nhưng như vậy thường phải qua tính toán (dù là đơn giản). Còn đối với sự tăng hay giảm entropi của các phản ứng thì trong nhiều trường hợp chỉ cần nhìn vào phương trình phản ứng là có thể xác định được ngay.

Trong việc giảng dạy hoá học, việc sử dụng hàm entropi không phải là điều mới mẻ, nhưng rõ ràng chưa thành một thói quen.

* *
*

Xác định được một phản ứng cho trước có khả năng xảy ra hay không là việc hàng đầu. Nếu một phản ứng không có khả năng xảy ra về nguyên tắc thì đừng uổng công mày mò, thí nghiệm (như các nhà giả kim thuật !).

Nhưng một phản ứng có khả năng xảy ra, thực tế có thể không xảy ra. Vậy có những yếu tố gì ngăn cản nó ?

Thật ra, phương trình phản ứng chỉ cho ta biết những chất nào tham gia phản ứng ? Tạo ra những chất nào ? Tỉ lệ các chất là bao nhiêu ? Chứ không cho ta biết "đường đi, nước bước" của phản ứng diễn ra như thế nào. Vì sao ở giai đoạn này của quá trình tổng hợp, H_2SO_4 hay HNO_3 phải tiến hành ở nhiệt độ cao, ở giai đoạn khác lại phải phun nước làm nguội lò, vì sao lại phải chia thành giai đoạn ? Xúc tác có vai trò gì ? Vì sao hiện nay hoá học xúc tác lại là một ngành mũi nhọn ?

• *Tóm lại, phải làm thế nào để biến khả năng thành hiện thực ? Đó là những vấn đề thuộc tốc độ phản ứng, cơ chế phản ứng.*

* *
*

Trong các loại phản ứng học ở trường trung học thì phản ứng axit – bazơ có tầm quan trọng lớn và rất quen thuộc đối với chúng ta. Nhưng thế nào là axit ? Thế nào là bazơ ? Thế nào là phản ứng trung hoà ? Thật ra cho đến

nay chưa có câu trả lời thống nhất. Vậy lí thuyết axit – bazơ trong chương trình phổ thông cơ sở, phổ thông trung học hiện nay là những thuyết gì ? còn có những hạn chế gì ?

Lại còn những vấn đề khác như pH của các dung dịch axit, bazơ, muối, tác dụng của dung dịch đệm, chuẩn độ axit – bazơ... đều là những vấn đề có ý nghĩa lí thuyết và thực tiễn quan trọng.

Xung quanh phản ứng oxi hoá – khử cũng có nhiều vấn đề đáng quan tâm.

Tính kim loại, phi kim của các nguyên tố và khả năng tham gia phản ứng oxi hoá – khử của các đơn chất có hoàn toàn đồng nhất với nhau không ? Thứ tự hoạt động của các kim loại trong dãy hoạt động hoá học (thường gọi là dãy Bêkêtôp) và dãy thế điện cực phù hợp với nhau đến mức nào ?

Về sản phẩm phản ứng : Vì sao cho sắt vào H_2SO_4 loãng lại tạo thành $FeSO_4$ mà không phải là $Fe_2(SO_4)_3$? Vì sao HNO_3 đặc, loãng, nóng, nguội với các kim loại lại cho các oxit nitơ khác nhau ? Vì sao khi điện phân dung dịch NaCl đậm đặc với catot bằng sắt lại giải phóng H_2 còn với catot thuỷ ngân lại là natri được giải phóng v.v...

Chỉ có dựa vào thế điện cực của các cặp oxi hoá – khử mới giải quyết được thoả đáng những vấn đề trên. Hơn nữa, chỉ có dựa vào thế điện cực mới xác định được hai vấn đề cơ bản khác là :

– Chiều của phản ứng oxi hoá – khử.

– Trạng thái oxi hoá bền của một nguyên tố.

Tất cả các vấn đề nêu trên đều được đề cập đến trong cuốn sách này.

* *
*

Sách gồm bảy chương.

Ba chương đầu nhằm giải đáp ba câu hỏi lớn (trong phạm vi chương trình phổ thông trung học).

– Làm thế nào để tính được nhiệt của các phản ứng hoá học ?

– Làm thế nào để biết một phản ứng hoá học có khả năng xảy ra hay không ? Ở nhiệt độ, áp suất, nồng độ nào ?

– Làm thế nào để một phản ứng có *khả năng* xảy ra *có thể* xảy ra được ?

Bốn chương sau dành cho các loại phản ứng chính.

Thật ra không có ranh giới giữa phần cơ sở lí thuyết và phản ứng cụ thể. Mỗi khi trình bày cơ sở lí thuyết đều có vận dụng để xem xét các phản ứng cụ thể và ngược lại, khi nêu lên một phản ứng quan trọng đều có cơ sở lí thuyết làm căn cứ.

https://tieulun.hopto.org

Phần lớn các phản ứng trong cuốn sách này đều được chọn trong sách giáo khoa hoá học trường phổ thông trung học (phần hoá vô cơ).

Phần mở đầu mỗi chương đều nêu những nét chính trong chương để hướng bạn đọc vào những vấn đề quan trọng khi nghiên cứu nội dung.

Cuối mỗi chương đều có bài tập vận dụng và cuối sách có phần hướng dẫn giải các bài tập.

Cuốn sách này nhằm mở rộng phần lí thuyết phản ứng trong chương trình hoá học trường phổ thông trung học.

Sách dùng làm tài liệu tham khảo cho giáo viên hoá học các trường trung học, sinh viên khoa Hoá các trường Đại học Sư phạm, Cao đẳng Sư phạm, học sinh các lớp chuyên hoá học.

Tác giả chân thành tiếp nhận các ý kiến đóng góp của bạn đọc.

TÁC GIẢ

Chương 1

SỰ BIẾN ĐỔI NĂNG LƯỢNG CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC

NHỮNG NÉT CHÍNH TRONG CHƯƠNG

§1.1 Định luật bảo toàn và chuyển hoá năng lượng

– Các dạng năng lượng. Năng lượng hoá học do đâu mà có.

– Sự truyền năng lượng : Nhiệt và công.

– Định luật bảo toàn năng lượng (nguyên lí thứ nhất của nhiệt động học).

§1.2 Entanpi : Nhiệt của các phản ứng hoá học

Sự biến đổi nội năng (ΔE) và sự biến đổi entanpi (ΔH) của các quá trình hoá học.

§1.3 Xác định nhiệt của các phản ứng hoá học

Định luật Hess. Biểu thức toán học của định luật Hess. Áp dụng định luật Hess.

– Tính nhiệt của các phản ứng hoá học.

– Tính năng lượng mạng lưới tinh thể.

– Tính nhiệt hidrat hoá.

§1. ĐỊNH LUẬT BẢO TOÀN VÀ CHUYỂN HOÁ NĂNG LƯỢNG

1.1. Khối lượng và năng lượng

Các phản ứng hoá học cũng như mọi quá trình khác xảy ra trên thế giới chúng ta đều tuân theo định luật bảo toàn khối lượng, định luật bảo toàn năng lượng.

Năng lượng và khối lượng là hai thuộc tính quan trọng nhất của vật chất.

Khối lượng là số đo quán tính của vật chất.

Năng lượng là số đo vận động của vật chất.

Không thể quan niệm vật chất không vận động cũng như không thể quan niệm vận động tách rời vật chất.

Hệ thức Anh-xtanh (Einstein) sau đây là một sự khẳng định đặc sắc về mặt khoa học tự nhiên luận điểm nêu trên.

$$E = mc^2$$

trong đó E là một dạng năng lượng nào đó,

m là một khối lượng vật chất,

c là tốc độ ánh sáng.

https://tieulun.hopto.org

Một khối lượng vật chất bất kì bao giờ cũng ứng với một năng lượng nào đó và một dạng năng lượng bất kì bao giờ cũng gắn với một khối lượng vật chất nào đó.

Khối lượng dễ xác định. Định luật bảo toàn khối lượng được vận dụng hàng ngày để cân bằng số nguyên tử trong các phương trình phản ứng.

Các hiệu ứng năng lượng khó xác định hơn và thường ít được ghi trong các phương trình hoá học. Nhưng đúng ra thì hiệu ứng năng lượng là một thành phần không thể thiếu của một phương trình phản ứng hoá học.

1.2. Các dạng năng lượng. Năng lượng hoá học

Hình thái vận động của vật chất diễn ra muôn hình muôn vẻ và chuyển hoá lẫn nhau vô cùng vô tận.

Mỗi dạng năng lượng đặc trưng cho một hình thái vận động. Chẳng hạn :

– Năng lượng cơ học (cơ năng) gắn liền với sự chuyển động của những khối lượng vĩ mô (gồm một số rất lớn tiểu phân).

– Năng lượng chuyển động nhiệt (nhiệt năng) gây nên bởi sự chuyển động hỗn loạn của các nguyên tử, phân tử hay ion trong chất rắn, chất lỏng hay chất khí. Chuyển động đó càng nhanh, năng lượng nhiệt của vật thể càng lớn.

– Năng lượng điện (điện năng) gây nên bởi sự chuyển động có hướng của những tiểu phân tích điện (electron, ion...).

– Năng lượng ánh sáng (quang năng) chủ yếu được phát ra từ mặt trời đến quả đất.

– Năng lượng hoá học (hoá năng) gắn liền với sự biến đổi từ chất nọ sang chất kia.

Khoa học càng phát triển, ngày càng khám phá ra các dạng vận động mới và tương ứng sẽ là các dạng năng lượng mới như năng lượng hạt nhân nguyên tử...

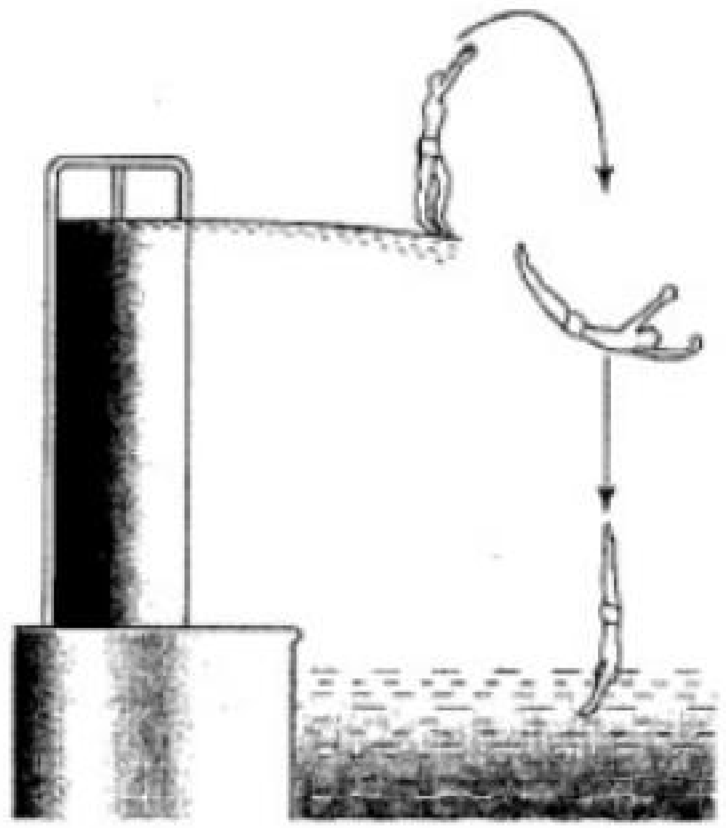
Thật ra sự phân chia như trên phần nào có tính quy ước vì các dạng năng lượng không ngừng chuyển hoá lẫn nhau.

Các dạng năng lượng trên có thể là động năng (như năng lượng chuyển động nhiệt), có thể là thế năng (như năng lượng hoá học, năng lượng hạt nhân), có thể gồm cả động năng và thế năng (như năng lượng cơ học...).

Động năng là năng lượng gắn liền với sự chuyển động của một vật hay một tiểu phân so với một vật nào đó chọn làm chuẩn.

Thế năng là năng lượng mà một vật thể có được do vị trí của nó trong trường lực hay do thành phần của nó.

Sau đây là một số ví dụ minh hoạ cho sự biến đổi từ thế năng sang động năng, từ động năng sang nhiệt và công. Những biến đổi đó luôn tuân theo định luật bảo toàn năng lượng.



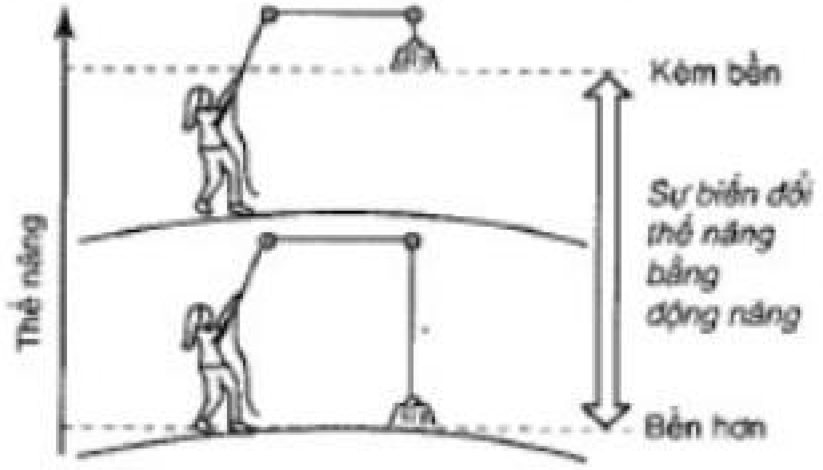
– Người nhảy cầu có thế năng là do vị trí của anh ta so với mặt nước ở dưới.

– Một phần thế năng đã chuyển thành động năng (do chuyển động) khi độ cao so với mặt nước giảm và tốc độ của người nhảy tăng.

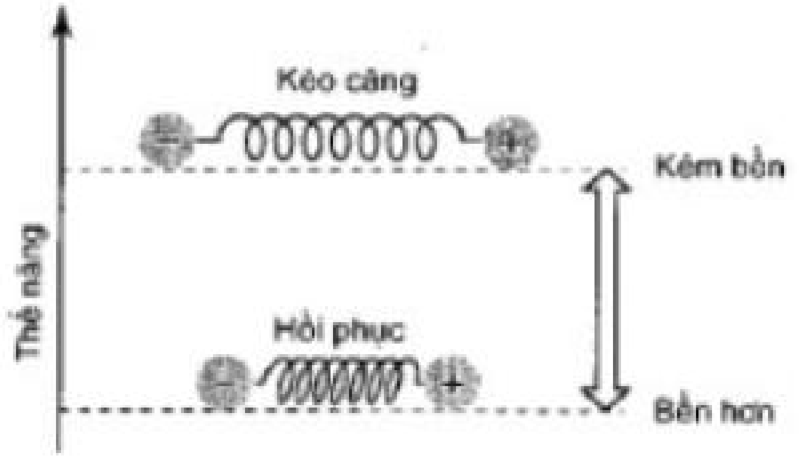
– Ngay trước khi chạm vào mặt nước, thế năng đã chuyển hoàn toàn thành động năng.

Khi chạm vào nước, động năng chuyển một phần nhỏ thành nhiệt và một phần thực hiện công rẽ nước sang hai bên.

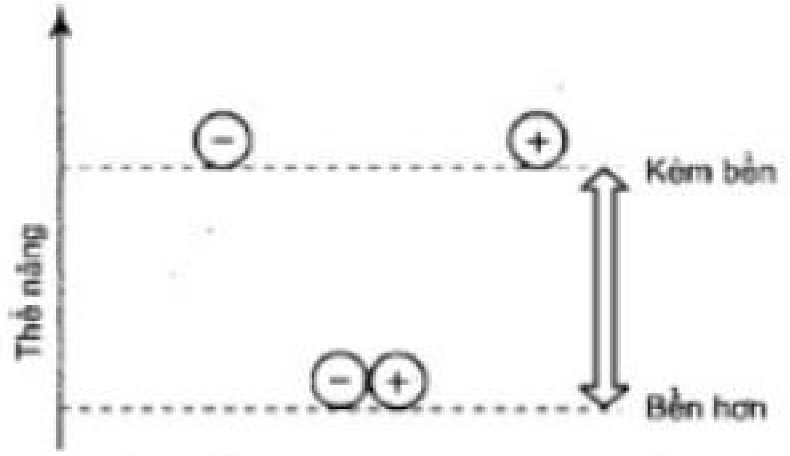
Hình 1.1
Sự biến đổi giữa thế năng, động năng và công.



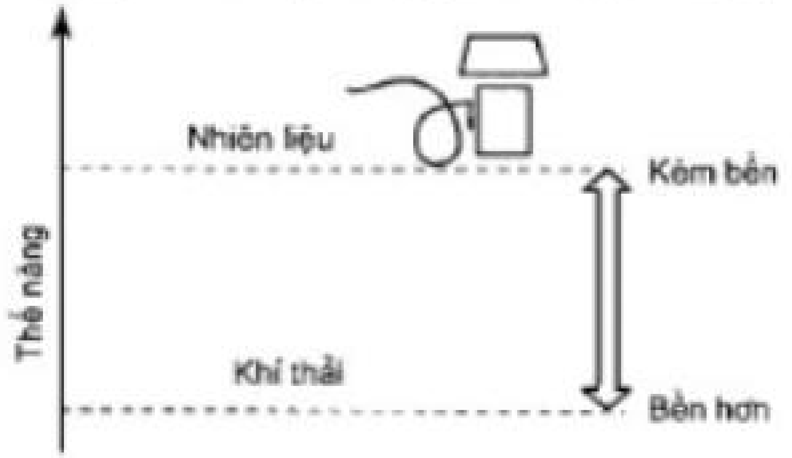
a) *Hệ trong trường hấp dẫn.* Thế năng E_{tn} có được khi quả cân được kéo lên (năng lượng do vị trí) chuyển thành động năng khi quả cầu rời xuống.



b) *Hệ hai quả cầu gắn vào một lò xo.* Thế năng E_{tn} có được khi lò xo bị kéo căng ra (năng lượng do vị trí) chuyển thành động năng E_{dn} của quả cầu chuyển động khi nó được hồi phục.



c) *Hệ hai tiểu phân tích điện ngược dấu.* Thế năng có được khi tách các điện tích xa nhau đã chuyển thành động năng khi sức hút của các điện tích kéo chúng lại với nhau.



d) *Hệ nhiên liệu – khí thải.* Nhiên liệu có thế năng hoá học cao hơn so với khí thải. Khi nhiên liệu được đốt cháy một phần thế năng chuyển thành động năng của xe chuyển động.

Hình 1.2. Thế năng (E_{tn}) chuyển thành động năng (E_{dn}) được minh hoạ qua bốn trường hợp trên
Thế năng hoá học của các chất có được là do vị trí tương đối, do sức hút và sức đẩy của tất cả các tiểu phân (hạt nhân, electron, nguyên tử, phân tử) tạo thành chất đó.

https://tieulun.hopto.org

Ta nói chi tiết hơn về năng lượng hoá học.

Năng lượng hoá học bao gồm :

– Năng lượng quay của phân tử xung quanh trọng tâm của nó.

– Năng lượng dao động của các nguyên tử và các nhóm nguyên tử trong phân tử.

– Năng lượng electron. Năng lượng electron là tổng động năng và thế năng tương tác của các electron đối với nhau, giữa các electron và các hạt nhân, giữa các hạt nhân với nhau.

Năng lượng dao động và năng lượng quay của phân tử, mặc dù đôi khi có trị số khá lớn nhưng so với năng lượng electron thì chỉ là một phần nhỏ. Chẳng hạn ở 0K, đối với các phân tử H_2, năng lượng dao động là 25,94 kJ/mol, năng lượng quay là 2,52 kJ/mol, trong khi đó năng lượng electron toàn phần của các phân tử H_2 là 3098,25 kJ/mol.

Khi phản ứng hoá học xảy ra trong hệ thì có sự phân bố lại các electron hoá trị, có sự sắp xếp lại các nguyên tử, có sự phá vỡ liên kết của các chất tham gia phản ứng và tạo thành liên kết của những sản phẩm phản ứng. Cho nên sự biến đổi năng lượng trong các phản ứng hoá học chủ yếu là sự biến đổi năng lượng của các electron hoá trị tham gia vào việc tạo thành liên kết giữa các tiểu phân.

Như vậy, năng lượng giải phóng ra hay hấp thụ trong một biến đổi hoá học là do sự khác nhau về năng lượng liên kết của các chất tham gia phản ứng và các chất tạo thành sau phản ứng (các sản phẩm phản ứng).

Năng lượng hoá học chỉ có thể chuyển thành nhiệt, công hay các dạng năng lượng khác nhờ các phản ứng hoá học.

1.3. Hệ mất năng lượng, hệ nhận năng lượng

1.3.1. Hệ môi trường

Các chất có liên quan đến những biến đổi vật lí hay hoá học mà ta nghiên cứu gọi là *hệ*, còn tất cả những vật xung quanh hệ gọi là *môi trường*.

Chẳng hạn khi ta nghiên cứu một dung dịch màu da cam đựng trong một cái cốc thì *hệ* là chất đựng trong cốc, còn bản thân cái cốc, các thiết bị khác và toàn bộ phòng thí nghiệm... là *môi trường*.

Vũ trụ là hệ cộng với môi trường.

1.3.2. Sự thay đổi năng lượng của hệ

Mỗi tiểu phân trong hệ đều có thế năng và động năng, tổng năng lượng của các tiểu phân đó gọi là *nội năng* của hệ, kí hiệu bằng chữ E (có tài liệu kí hiệu bằng chữ U).

Khi một hệ hoá học biến đổi từ những chất tham gia phản ứng thành những sản phẩm phản ứng, nội năng của hệ thay đổi. Sự thay đổi nội năng ΔE được xác định bằng :

$$\Delta E = E_{\text{cuối}} - E_{\text{đầu}} = E_{\text{sản phẩm}} - E_{\text{chất phản ứng}}$$

Cần chú ý rằng kí hiệu Δ (denta) bao giờ cũng chỉ hiệu nội năng (hay một dạng năng lượng nào đó) ở trạng thái cuối *trừ đi* nội năng ở trạng thái đầu.

Sự biến đổi năng lượng của hệ bao giờ cũng kèm theo sự biến đổi ***ngược lại*** *năng lượng của môi trường.*

Người ta thường biểu diễn sự biến đổi đó bằng *giản đồ năng lượng*, trong đó trạng thái đầu và trạng thái cuối là những đường thẳng nằm ngang và năng lượng trên trục dọc. Sự biến đổi năng lượng ΔE bằng khoảng cách giữa độ cao của hai đường thẳng.

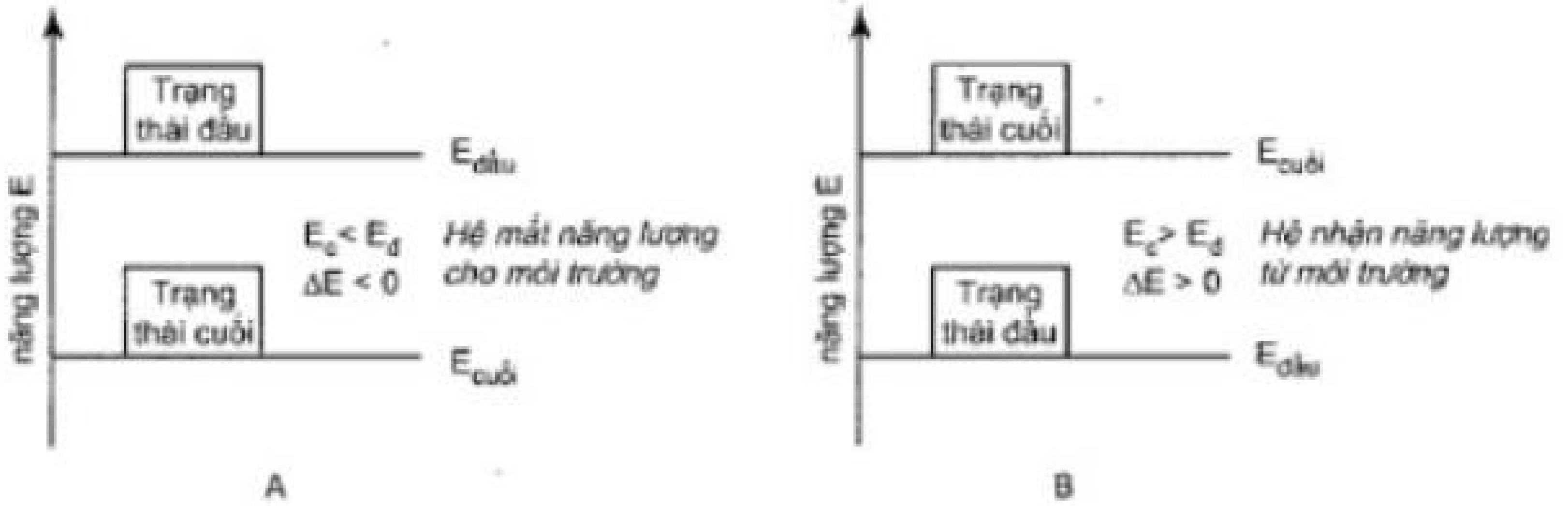
Sự thay đổi nội năng của một hệ hoá học trong phản ứng có thể xảy ra theo hai khả năng :

1. Khi hệ mất năng lượng *cho* môi trường (hay giải phóng năng lượng) thì

$$E_c < E_đ \rightarrow \Delta E < 0 \text{ nội năng của hệ giảm (hình 1.3A).}$$

2. Khi hệ nhận năng lượng *từ* môi trường (hay hấp thụ năng lượng) thì

$$E_c > E_đ \rightarrow \Delta E > 0 \text{ nội năng của hệ tăng (hình 1.3B).}$$



Hình 1.3. Giản đồ năng lượng đối với sự truyền năng lượng (E) giữa hệ và môi trường.

Sự biến đổi năng lượng là sự *truyền* năng lượng từ hệ ra môi trường hay ngược lại.

1.4. Nhiệt và công : hai dạng truyền năng lượng

Năng lượng thường được định nghĩa là khả năng thực hiện công hay truyền nhiệt.

Năng lượng truyền từ hệ ra môi trường hay từ môi trường vào hệ có thể thể hiện dưới hai dạng : nhiệt (q) và công (W).

Năng lượng được truyền dưới dạng nhiệt (q) khi hệ và môi trường có nhiệt độ khác nhau, ví dụ nhiệt được truyền từ vật nóng sang vật lạnh.

Năng lượng được truyền dưới dạng công (W) khi làm chuyển dịch một vật qua một quãng đường d chống lại một lực f nào đó (W = f × d), ví dụ nâng một vật nào đó từ mặt đất lên cao, sự giãn nở của khí chống áp suất bên ngoài...

Vì năng lượng được truyền dưới dạng nhiệt hoặc công (hoặc cả nhiệt và công) nên sự biến đổi nội năng của hệ là :

$$\Delta E = q + W$$

https://tieulun.hopto.org

1. Sự truyền năng lượng dưới dạng nhiệt

Nếu *hệ chỉ truyền nhiệt mà không thực hiện công* thì W = 0, khi đó $\Delta E = q$.

a) Nếu nhiệt được truyền từ hệ ra môi trường, tức là hệ mất nhiệt thì $q < 0$ do đó $\Delta E < 0$, nội năng của hệ giảm.

Chẳng hạn nước nóng là một hệ, cốc đựng nước và tất cả phần còn lại của phòng thí nghiệm là môi trường. Hệ truyền năng lượng dưới dạng nhiệt ra môi trường cho tới khi cân bằng nhiệt độ.

b) *Nếu hệ nhận nhiệt từ môi trường* tức là năng lượng được truyền vào hệ, $q > 0$, do đó $\Delta E > 0$, nội năng của hệ tăng.

Ví dụ hệ là nước đá, nó nhận nhiệt từ môi trường cho đến khi cân bằng nhiệt độ.

2. Sự truyền năng lượng dưới dạng công

Nếu hệ chỉ truyền năng lượng dưới dạng công thì $q = 0$ vì $\Delta E = W$.

a) *Hệ thực hiện công*

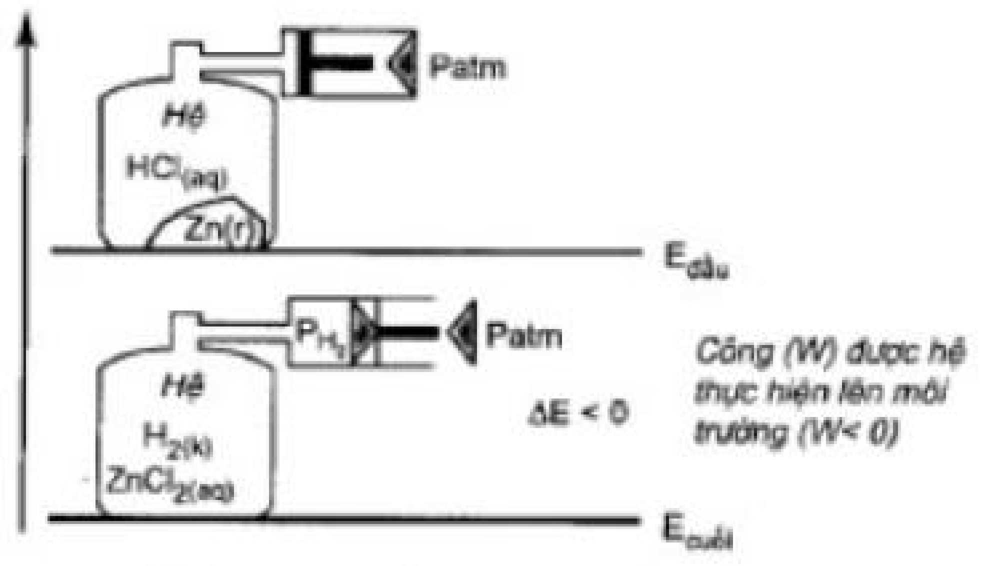
Ví dụ phản ứng giữa kẽm và axit clohiđric trong một bình kín gắn với một thiết bị xilanh – pittông.

Ở trạng thái đầu, nội năng của hệ là nội năng của các nguyên tử kẽm và dung dịch các ion H^+ và Cl^-.

Ở trạng thái cuối, nội năng của hệ là của khí H_2 và dung dịch các ion Zn^{2+} và Cl^-.

$$Zn_{(r)} + 2H^+_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)} \rightarrow H_{2(k)} + Zn^{2+}_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)}$$

Khi khí H_2 được tạo ra, một phần nội năng của hệ được dùng để thực hiện công lên môi trường xung quanh (đẩy pittông ra ngoài).



Hình 1.4. Hệ mất năng lượng dưới dạng công

Khi các chất phản ứng tạo thành sản phẩm, nội năng của hệ giảm do khí H_2 thực hiện công (W) đẩy pittông ra ngoài.

Bình phản ứng cô lập, vậy q = 0. Vì $E_đ > E_c \rightarrow \Delta E < 0$ và dấu của W là âm.

Hệ mất năng lượng dưới dạng công, vậy $W < 0$ và $\Delta E < 0$, nội năng của hệ giảm.

Khí H_2 thực hiện công *áp suất – thể tích* (công PV), một loại công trong đó có sự thay đổi thể tích để chống áp suất bên ngoài.

Ta nói rõ hơn về công PV.

Công W được định nghĩa :

$$\underset{\text{công}}{W} = \underset{\text{lực tác dụng}}{f} \times \underset{\text{quãng đường lực tác dụng}}{d}$$

Ta lại biết rằng : Áp suất $p = \dfrac{f}{d^2}$ và thể tích $V = d^3$. Vậy :

$$W = \underbrace{\frac{f}{d^2}}_{p} \times \underbrace{d^3}_{V} = f \times d.$$

b) Hệ nhận năng lượng từ môi trường dưới dạng công

Nếu tăng áp suất bên ngoài lên pittông trong hình 1.4, môi trường thực hiện công lên hệ.

Hệ nhận công $W > 0$, do đó $\Delta E > 0$, nội năng của hệ tăng.

Tóm tắt : Quy ước về dấu đối với q và W.

nq > 0	Hệ nhận nhiệt từ môi trường xung quanh.
q < 0	Hệ mất nhiệt cho môi trường xung quanh.
W < 0	Hệ mất năng lượng khi thực hiện công lên môi trường.
W > 0	Hệ nhận năng lượng khi môi trường thực hiện công lên hệ.

Cước chú rất quan trọng

Trước đây, trong một thời gian dài, người ta quy ước dấu của nhiệt (q) và của công (W) như sau :

q > 0	Hệ nhận nhiệt (nhận năng lượng)
q < 0	Hệ mất nhiệt (mất năng lượng)
W > 0	Hệ thực hiện công (mất năng lượng)
W < 0	Hệ nhận năng lượng dưới dạng công.

Quy ước trên không nhất quán vì khi hệ mất năng lượng dưới dạng nhiệt thì $q < 0$ nhưng khi hệ mất năng lượng để thực hiện công thì W cũng có dấu dương ($W > 0$).

Sở dĩ như vậy là vì nhiệt động học ở thời kì đầu áp dụng cho máy hơi nước, nhiệt cung cấp cho hệ và công do hệ sản ra là đáng quan tâm hơn nên tự nhiên là người ta gán cho chúng các trị số dương.

https://tieulun.hopto.org

1.5. Định luật bảo toàn năng lượng

Sự truyền năng lượng giữa hệ và môi trường có thể thực hiện dưới dạng nhiệt hay công (công cơ học, công điện, công hoá học...) nhưng *năng lượng của hệ cộng với năng lượng của môi trường xung quanh bao giờ cũng không đổi : năng lượng được bảo toàn.*

Đó là nội dung của định luật bảo toàn năng lượng, hay còn gọi là nguyên lí thứ nhất của nhiệt động học.

Định luật bảo toàn năng lượng có thể biểu thị bằng biểu thức toán học sau :

$$\Delta E_{\text{vũ trụ}} = \Delta E_{\text{hệ}} + \Delta E_{\text{môi trường}} = 0$$

Năng lượng của vũ trụ không đổi, vì vậy nếu một hệ nào đó giảm năng lượng thì môi trường xung quanh phải tăng tương ứng và ngược lại. Ngoài ra, khi một dạng năng lượng nào đó chuyển thành dạng khác thì phải có một quan hệ định lượng nghiêm ngặt giữa các đại lượng đó. Ví dụ đương lượng cơ nhiệt là 1 calo = 1,184 jun.

Có nhiều cách phát biểu định luật bảo toàn năng lượng và sau đây là một cách phát biểu khác với cách phát biểu trên.

Không thể tạo ra năng lượng cũng như không thể huỷ diệt được năng lượng mà chỉ có thể truyền năng lượng hay *biến đổi năng lượng.*

Định luật bảo toàn năng lượng được thiết lập năm 1884 do các nhà bác học Đức R. Maye (Mayer), Hemhon (Helmholtz), nhà bác học Anh Jun (Joule).

1.6. Đơn vị năng lượng

Trong hệ SI, đơn vị năng lượng là jun (J)

$$1\ \text{J} = \text{kg} \times \text{m}^2/\text{s}^2$$

Cả nhiệt và công đều biểu thị bằng jun

$$W = f \times d$$

$f = m.a$ a là gia tốc đơn vị $\dfrac{m}{s^2}$

Như vậy $W = f \times d$ có đơn vị là $\left(\text{kg}.\dfrac{\text{m}}{\text{s}^2}\right) \times \text{m}$

W có đơn vị là $\left(\text{kg}.\dfrac{\text{m}^2}{\text{s}^2}\right) = \text{J}$.

Thế năng, động năng, công PV đều là tổ hợp của cùng những đại lượng vật lí đó và đều biểu thị bằng jun.

Calo

$$1\ \text{cal} = 4{,}184\ \text{J}$$

hay $1\ \text{J} = \dfrac{1}{4{,}184}\ \text{cal} = 0{,}2390\ \text{cal}.$

Vì năng lượng trong các phản ứng hoá học thường lớn, người ta thường dùng kilojun (kJ) hay đôi khi kilocalo (kcal).

$$1\ \text{kJ} = 1000\ \text{J} = 0{,}2390\ \text{kcal} = 239{,}0\ \text{cal}.$$

Hiện nay, trong dinh dưỡng học, người ta vẫn tính năng lượng do thức ăn cung cấp theo đơn vị calo.

§2. ENTANPI : NHIỆT CỦA PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

2.1. Ý nghĩa của entanpi

2.1.1. Sự biến đổi nội năng ΔE

Khi phản ứng hoá học xảy ra bao giờ cũng có sự thay đổi năng lượng của hệ : tăng hay giảm nội năng (ΔE).

$$\Delta E = q + W$$

Muốn xác định ΔE, cần phải đo cả nhiệt và công.

Có hai dạng công hoá học quan trọng nhất là :

– *Công điện*, công thực hiện bởi sự chuyển dời của các phần tử tích điện (sẽ nghiên cứu kĩ trong phần phản ứng oxi hoá – khử).

– *Công áp suất thể tích* được thực hiện bởi sự giãn nở khí và được xác định bằng cách nhân áp suất bên ngoài P với sự biến thiên thể tích của khí ($\Delta V = V_{\text{cuối}} - V_{\text{đầu}}$) : PΔV.

a) *Phản ứng xảy ra trong điều kiện thể tích không đổi*

Ví dụ phản ứng giữa kẽm với axit clohiđric xảy ra trong bình kín.

$$\Delta E = q + W$$

$$W = P\Delta V$$

$$\Delta V = 0$$

$$W = 0$$

$\Delta E = q_v$ (gọi là nhiệt đẳng tích)

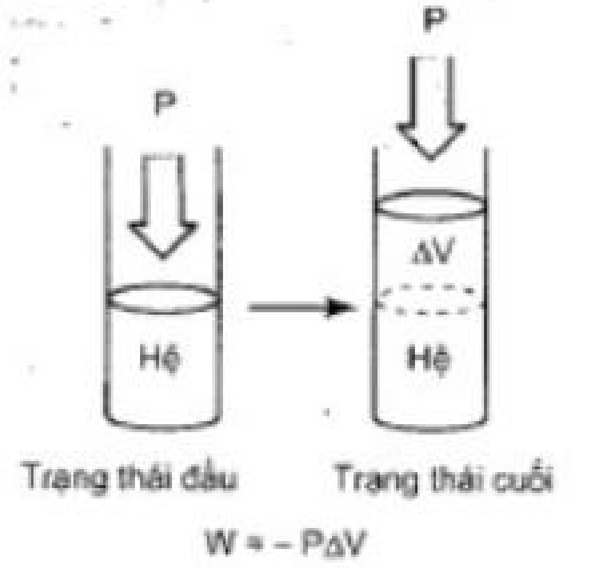
Như vậy, nếu *phản ứng tiến hành ở điều kiện thể tích không đổi thì nhiệt thu vào hay toả ra trong phản ứng (kí hiệu là q_v) bằng sự tăng hay giảm nội năng của hệ.*

b) *Phản ứng xảy ra trong điều kiện áp suất không đổi*

Trong tự nhiên cũng như trong phòng thí nghiệm, phản ứng hoá học hầu như xảy ra ở áp suất không đổi (thường là áp suất khí quyển).

Ví dụ phản ứng xảy ra trong một bình hở, khí tạo ra giãn nở và thực hiện một công chống áp suất bên ngoài.

https://tieulun.hopto.org



Hình 1.5. *Công áp suất – thể tích hệ thực hiện lên môi trường*

Từ hình 1.5 ta thấy, công do hệ thực hiện lên môi trường có dấu âm vì hệ mất năng lượng

$$W = -P\Delta V \qquad P = const$$

$$\Delta E = q + W \qquad (1)$$

$$\Delta E = q - P\Delta V$$

hay

$$q = \Delta E + P\Delta V \qquad (2)$$

$$= E_2 - E_1 + PV_2 - PV_1$$

$$= (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) \qquad (3)$$

Vì rất thường hay gặp tổ hợp E + PV, nên để thuận tiện, người ta đặt

$$E + PV = H \qquad (4)$$

và gọi H là entanpi.

Entanpi có nghĩa là độ chứa nhiệt.

Thật ra quan niệm "độ chứa nhiệt" là quan niệm không đúng, còn sót lại từ thế kỉ 18 ; thời đó người ta coi nhiệt cũng như ánh sáng, điện... là những nguyên tố không trọng lượng.

Ngày nay thuật ngữ entanpi vẫn được dùng với ý nghĩa là số đo năng lượng được cất giữ trong một hệ hoá học (chất tham gia phản ứng hay sản phẩm phản ứng) và theo phương trình (4) entanpi bằng nội năng cộng với tích PV.

2.1.2. Sự biến đổi entanpi ΔH

Theo phương trình (3) thì :

$$q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

ΔH là sự biến đổi entanpi của hệ.

ΔH bằng nhiệt của phản ứng dưới áp suất không đổi q_p (kí hiệu q_p gọi là nhiệt đẳng áp).

Như vậy, sự biến đổi entanpi của một phản ứng hoá học là sự biến đổi năng lượng của phản ứng đó ở điều kiện áp suất không đổi.

2.1.3. So sánh ΔE và ΔH

Entanpi (H) cũng như nội năng (E) đều đặc trưng cho trạng thái năng lượng của các chất.

– Nếu phản ứng tiến hành ở điều kiện V = const, sự biến đổi năng lượng là sự biến đổi nội năng của hệ.

Nếu phản ứng thu nhiệt, nội năng của hệ tăng ΔE > 0.

Nếu phản ứng toả nhiệt, nội năng của hệ giảm ΔE < 0.

– Nếu phản ứng tiến hành ở điều kiện P = const, sự biến đổi năng lượng là sự biến đổi entanpi của hệ.

TRƯỜNG CAO ĐẲNG NN & PTNT BẮC BỘ
THƯ VIỆN
Ngày:......./......../200....
Số:...........

Nếu phản ứng thu nhiệt, entanpi của hệ tăng ΔH > 0.

Nếu phản ứng toả nhiệt, entanpi của hệ giảm ΔH < 0.

ΔE và ΔH khác nhau một đại lượng PΔV (ΔH = ΔE + PΔV) nên :

– Trong các phản ứng chỉ có mặt chất lỏng và chất rắn, ở đó sự thay đổi thể tích là không đáng kể thì ΔH ≈ ΔE.

– Trong các phản ứng nếu có mặt các chất khí thì ΔH và ΔE có thể khác nhau khá nhiều vì :

$$PV = nRT$$

$$P\Delta V = \Delta nRT$$

(Δn là sự biến đổi số mol khí khi phản ứng tiến hành ở nhiệt độ T cố định).

Nếu ΔH và ΔE đều biểu diễn bằng Jun thì hằng số của các khí R sẽ bằng :

$$R = 8{,}3145 \text{ J/mol.K.}$$

Nếu ΔH và ΔE đều biểu diễn bằng cal thì R sẽ bằng

$$R = 1{,}987 \text{ cal/mol.K} \simeq 2 \text{ cal/mol.K.}$$

2.1.4. Phương trình nhiệt hoá học

Tất cả các quá trình hoá học xảy ra đều kèm theo sự biến đổi năng lượng.

Trong một số quá trình, năng lượng được giải phóng ra môi trường xung quanh, thường dưới dạng nhiệt. Ta gọi các quá trình đó là quá trình *toả nhiệt* (hay phát nhiệt). Chẳng hạn, các phản ứng cháy là những quá trình toả nhiệt.

Tuy nhiên, một số quá trình hoá học và vật lí xảy ra khi hấp thụ năng lượng của môi trường xung quanh. Đó là các quá trình *thu nhiệt*. Chẳng hạn nitơ (N_2) và oxi (O_2) trong khí quyển hấp thụ một phần năng lượng của tia chớp để tạo thành khí nitơ oxit (NO) ; nước đá hấp thụ nhiệt để tan chảy...

Một phương trình phản ứng đã cân bằng có ghi giá trị ΔH của phản ứng gọi là *phương trình nhiệt hoá học.*

Ví dụ :

$$4Al_{(r)} + 3O_{2(k)} \rightarrow 2Al_2O_{3(r)} \qquad \Delta H = -3352 \text{ kJ.}$$

Phương trình phản ứng trên cho biết, khi đốt 4 mol nhôm trong oxi, 3352 kJ được toả ra môi trường xung quanh. Phản ứng trên là phản ứng *phát nhiệt* (hay toả nhiệt).

Cũng tương tự như vậy, các phản ứng sau đây là phản ứng phát nhiệt :

$$PbO_{(r)} + CO_{(k)} \rightarrow Pb_{(r)} + CO_{2(k)} \qquad \Delta H = -65{,}69 \text{ kJ}$$

$$CuSO_{4(aq)} + 2NaOH_{(aq)} \rightarrow Cu(OH)_{2(r)} + Na_2SO_{4(aq)} \qquad \Delta H = -99{,}3 \text{ kJ}$$

Xét phương trình phản ứng sau :

$$N_{2(k)} + O_{2(k)} \rightarrow 2NO_{(k)} \qquad \Delta H = 180{,}6 \text{ kJ}$$

https://tieulun.hopto.org

Phản ứng trên cho biết 1 mol khí nitơ và 1 mol khí oxi đã hấp thụ một lượng năng lượng là 180,6 kJ từ môi trường để tạo thành 2 mol khí nitơ oxit. Đó là một phản ứng *thu nhiệt*.

Các phản ứng sau đây là những phản ứng thu nhiệt :

$CO_{2(k)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow CH_{4(k)} + 2O_{2(k)}$ $\Delta H = 890,3$ kJ

$2N_2O_{5(r)} \rightarrow 4NO_{(k)} + 3O_{2(k)}$ $\Delta H = 223,7$ kJ

Cần chú ý rằng dấu của ΔH phụ thuộc vào chiều biến đổi. Dấu của phản ứng thuận *ngược lại* với dấu của phản ứng nghịch.

Ví dụ : $2H_2O_{(l)} \rightarrow 2H_{2(k)} + O_{2(k)}$ $\Delta H = 572$ kJ

$2H_{2(k)} + O_{2(k)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$ $\Delta H = -572$ kJ.

Ngoài cách ghi nhiệt của phản ứng như trên (theo quy ước nhiệt động học) còn có cách ghi theo quy ước nhiệt hoá học như sau :

Ví dụ : $2H_2O_{(l)} \rightarrow 2H_{2(k)} + O_{2(k)}$ -572kJ

$2H_{2(k)} + O_{2(k)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$ $+572$kJ

Trong cuốn sách này, nhiệt của phản ứng được ghi theo quy ước nhiệt động học.

2.2. Sự biến đổi năng lượng của các quá trình hoá học

Sự biến đổi hoá học xảy ra là do có sự phân bố lại các electron hoá trị, có sự phá vỡ các liên kết cũ, tạo thành các liên kết mới ; năng lượng liên kết giữa các tiểu phân thay đổi : hoặc được tích luỹ, hoặc được giải phóng. Điều đó thể hiện ở chỗ trong các phản ứng hoá học có sự tạo thành chất mới và kèm theo sự biến đổi năng lượng.

Dấu hiệu bề ngoài của những biến đổi năng lượng trong đại đa số các phản ứng hoá học là *sự toả nhiệt hay sự thu nhiệt*. Trong một số ít trường hợp, năng lượng hoá học giải phóng ra có thể biến thành điện năng (ví dụ phản ứng xảy ra trong pin điện) hay quang năng (năng lượng ánh sáng) và ngược lại, trong một số quá trình hoá học, hệ nhận năng lượng dưới dạng điện năng (ví dụ phản ứng điện phân) hay quang năng (quang tổng hợp).

– Phản ứng quang tổng hợp là một ví dụ điển hình về sự tích luỹ năng lượng hoá học.

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow[\text{clorophin}]{\text{ánh sáng}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \quad \Delta H = 2867 \text{ kJ}.$$

Năng lượng bức xạ của mặt trời được chất clorophin của cây cối hấp thụ.

Trong quá trình quang tổng hợp, hàng năm cây hấp thụ tới 4×10^{10} tấn cacbon, phân huỷ $1,2 \times 10^{11}$ tấn nước, toả ra 1×10^{11} tấn oxi và tích luỹ $16,736 \times 10^{20}$J (tương đương 4×10^{20} calo) năng lượng mặt trời dưới dạng năng lượng hoá học của các sản phẩm quang tổng hợp (cacbon hiđrat, chất béo...).

Ta cần lưu ý rằng nguồn năng lượng chủ yếu của chúng ta hiện nay trên thế giới là nguồn năng lượng hoá học : đó là than đá, khí thiên nhiên, dầu mỏ... đều có nguồn gốc thực vật, là *"năng lượng mặt trời đóng hộp"* tàng trữ trong lòng đất từ hàng triệu năm về trước.

– Phản ứng giải phóng năng lượng :

Từ glucozơ :

$C_6H_{12}O_{6(r)} + 6O_{2(k)} \rightarrow 6CO_{2(k)} + 6H_2O_{(l)}$ $\Delta H = -2867$ kJ (1)

Từ than đá :

$C_{(r)} + O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)}$ $\Delta H = -393,5$ kJ (2)

Đối với phản ứng (1) CO_2 và H_2O có dự trữ năng lượng nhỏ hơn glucozơ và oxi ; đối với phản ứng (2), CO_2 có dự trữ năng lượng nhỏ hơn cacbon và oxi. Sự giảm năng lượng dự trữ đó được thể hiện ở chỗ phản ứng toả nhiệt khi tạo thành sản phẩm.

Sự giải thích hiệu ứng năng lượng của các phản ứng hoá học ở một mức độ nhất định cũng tương tự như một số hiện tượng vật lí. Chẳng hạn nội năng của các khí lớn hơn nội năng của chất lỏng. Do đó, quá trình ngưng tụ diễn ra với sự toả nhiệt. Nội năng của các chất ở trạng thái lỏng lớn hơn nội năng của cùng lượng chất ấy ở trạng thái rắn. Do đó, quá trình đông đặc toả nhiệt, còn quá trình nóng chảy thu nhiệt.

2.3. Nhiệt của một số quá trình quan trọng

2.3.1. Nhiệt tạo thành của các chất (kí hiệu là ΔH_{tt})

– Nhiệt tạo thành một hợp chất hoá học là nhiệt của phản ứng tạo thành *một mol* chất đó từ những đơn chất ở trạng thái chuẩn.

Trạng thái chuẩn của một chất là trạng thái bền nhất của chất đó ở áp suất 1atm và nhiệt độ 25 °C.

Ví dụ : Oxi dưới dạng $O_{2(k)}$, lưu huỳnh dưới dạng S_8 (rombic), brom dưới dạng $Br_{2(l)}$, thuỷ ngân dưới dạng $Hg_{(l)}$, cacbon dưới dạng $C_{graphit}$...

Sau đây là một số ví dụ về nhiệt tạo thành các chất :

– $N_{2(k)} + 3H_{2(k)} \rightarrow 2NH_{3(k)}$ $\Delta H_{p.ứ} = -92,22$ kJ.

$$\Delta H_{tt} = \frac{1}{2}\Delta H_{p.ứ} = \frac{-92,22 \text{ kJ}}{2} = -46,11 \text{ kJ/mol}.$$

– $H_{2(k)} + 2C_{graphit} + N_{2(k)} \rightarrow 2HCN_{(l)}$ $\Delta H_{pứ} = 270$ kJ.

$$\Delta H_{tt} = \frac{1}{2}\Delta H_{p.ứ} = \frac{270}{2} = 135 \text{ kJ/mol}$$

– $\frac{1}{4}P_{4(r)} + \frac{3}{2}Cl_{2(k)} \rightarrow PCl_{3(l)}$ $\Delta H_{pứ} = \Delta H_{tt} = -319,7$ kJ/mol.

https://tieulun.hopto.org

– *Nhiệt tạo thành của các đơn chất ở điều kiện chuẩn được quy ước bằng không*

Ví dụ : $\Delta H^o_{tt} = 0$ đối với Na rắn (ở điều kiện chuẩn).

$\Delta H^o_{tt} = 0$ đối với cacbon (graphit) chứ không phải đối với cacbon (kim cương).

– *Nhiệt tạo thành chuẩn* (ΔH^o_{tt})

Khi phản ứng xảy ra mà tất cả các chất (đơn chất và hợp chất tạo thành) đều ở điều kiện chuẩn thì nhiệt tạo thành ở điều kiện chuẩn được kí hiệu là ΔH^o_{tt}.

Ngày nay, người ta đã xác định được ΔH^o_{tt} của hơn 3000 hợp chất (bằng cách đo trực tiếp hoặc tính toán) và thành lập bảng trong các sổ tra cứu hoá học (xem phụ lục 1 cuối sách) và bảng sau đây cho một vài ví dụ.

BẢNG 1.1

NHIỆT TẠO THÀNH CHUẨN (ΔH^o_{tt}) CỦA MỘT SỐ CHẤT

Tên	Chất	ΔH^o_{tt} (kJ/mol)
Nhôm oxit	$Al_2O_{3\,(r)}$	–1635,7
Bari cacbonat	$BaCO_{3\,(r)}$	–1216,3
Canxi cacbonat	$CaCO_{3\,(r)}$	–1206,9
Canxi oxit	$CaO_{(r)}$	–635,1
Cacbon oxit	$CO_{(k)}$	–110,5
Cacbon dioxit	$CO_{2\,(k)}$	–393,5
Hơi nước	$H_2O_{(k)}$	–241,8
Nước (lỏng)	$H_2O_{(l)}$	–285,8

2.3.2. Nhiệt đốt cháy (hay thiêu nhiệt, kí hiệu là ΔH_{tn}) các chất

Nhiệt đốt cháy của một chất là nhiệt toả ra khi *đốt cháy hoàn toàn một mol* chất đó trong oxi.

Ví dụ :

$$C_{(graphit)} + O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)} \qquad \Delta H_{p.ứ} = \Delta H_{tn} = -393\ \text{kJ/mol}$$

$$2C_2H_5OH_{(l)} + 3O_{2(k)} \rightarrow 4CO_{2(k)} + 6H_2O \qquad \Delta H_{p.ứ} = -2736\ \text{kJ}$$

$$\Delta H_{tn} = \frac{1}{2}\Delta H_{pứ} = \frac{-2736}{2}\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -1368\ \text{kJ/mol}$$

2.3.3. Nhiệt chuyển pha

$$\text{Rắn} \xrightleftharpoons[\text{sự đông đặc (hay hoá rắn)}]{\text{sự nóng chảy (hay hoá lỏng)}} \text{Lỏng}$$

– *Nhiệt nóng chảy* (kí hiệu là ΔH_{nc}) là lượng nhiệt cần thiết để làm nóng chảy *1 mol* chất rắn ở nhiệt độ nóng chảy của chất đó.

– *Nhiệt đông đặc* (kí hiệu là $\Delta H_{đđ}$) là lượng nhiệt toả ra khi *1 mol* chất lỏng đông đặc ở nhiệt độ hoá rắn của nó.

Vì quá trình đông đặc bao giờ cũng phát nhiệt – nên nhiệt đông đặc bằng về độ lớn và ngược dấu với nhiệt nóng chảy.

$$\Delta H_{nc} = -\Delta H_{đđ}$$

Ví dụ :

$$\text{Nước đá} \xrightleftharpoons[\Delta H_{đđ} = -6{,}01\ \text{kJ/mol}]{\Delta H_{n.c} = +6{,}01\ \text{kJ/mol}} \text{Nước (ở 0 °C)}$$

$$\text{Lỏng} \xrightleftharpoons[\text{sự ngưng tụ}]{\text{sự bay hơi}} \text{Hơi}$$

– *Nhiệt bay hơi (kí hiệu là ΔH_{bh})* là lượng nhiệt cần thiết để chuyển *1 mol* chất lỏng thành hơi ở nhiệt độ sôi của nó (không thay đổi nhiệt độ).

– *Nhiệt ngưng tụ* (kí hiệu là ΔH_{nt}) là lượng nhiệt toả ra từ *1 mol* chất khí khi ngưng tụ thành chất lỏng (không thay đổi nhiệt độ).

Ví dụ :

$$\text{Nước} \xrightleftharpoons[\Delta H_{nt} = -40{,}7\ \text{kJ/mol}]{\Delta H_{bh} = 40{,}7\ \text{kJ/mol}} \text{Hơi nước (ở 100 °C)}$$

§3. XÁC ĐỊNH NHIỆT CỦA CÁC PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

Vì sao nhiệt của các phản ứng lại được đặc biệt quan tâm trong hoá học ? Có nhiều lẽ :

a) Sự biến đổi năng lượng trong các quá trình phản ứng là một trong hai yếu tố để xác định khả năng diễn biến của một phản ứng hoá học.

Trong đa số trường hợp, chỉ cần dựa vào nhiệt của phản ứng cũng có thể dự đoán được chiều diễn biến của nó.

b) Dựa vào nhiệt của phản ứng có thể dự đoán được năng lượng liên kết hoá học, dự đoán được độ bền tương đối của các chất.

c) Trong thực tiễn, người ta sử dụng nhiều phản ứng làm nguồn nhiệt. Các nhiên liệu quan trọng nhất trên thế giới hiện nay là các nguồn năng lượng hoá học. Việc xác định nhiệt của các phản ứng đốt cháy các nhiên liệu đó (nghiên cứu năng suất toả nhiệt) có ý nghĩa thực tiễn to lớn.

Do đó, xác định nhiệt của các phản ứng hoá học là một trong những nhiệm vụ quan trọng của hoá học.

https://tieulun.hopto.org

Có nhiều phương pháp thực nghiệm (chẳng hạn phương pháp nhiệt lượng kế) và phương pháp tính toán để xác định nhiệt của phản ứng. Sau đây ta xét phương pháp tính toán dựa vào định luật Hess.

3.1. Định luật Hess

Định luật Hess do viện sĩ G.H. Hess, người Nga thiết lập bằng thực nghiệm năm 1840. Định luật này chỉ là một trường hợp riêng của định luật bảo toàn năng lượng áp dụng vào các phản ứng hoá học và có nhiều cách phát biểu :

a) *Entanpi của một phản ứng hoá học bao giờ cũng có giá trị như nhau dù phản ứng thực hiện theo một bước hay theo nhiều bước.*

$$\Delta H_1^o = \Delta H_2^o + \Delta H_3^o + \Delta H_4^o + ...$$

trong đó (2), (3), (4)... là những phương trình nhiệt hoá học đã cân bằng mà khi tổ hợp lại ta được phương trình (1).

b) *Nếu một phản ứng là tổng của hai hay nhiều phản ứng khác thì ΔH của phản ứng chung phải bằng tổng của ΔH của các phản ứng thành phần.*

Ví dụ :

Từ những chất ban đầu là graphit và oxi ta có thể điều chế khí cacbon dioxit bằng hai cách.

– *Cách 1 :* Phản ứng xảy ra theo một bước : Đốt graphit để tạo ngay thành cacbon dioxit.

$$C_{gr} + O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)} \qquad (1) \qquad \Delta H_1 = -393,5 \text{ kJ}.$$

– *Cách 2 :* Phản ứng xảy ra theo hai bước : Ban đầu đốt graphit để tạo thành cacbon monooxit rồi sau đó mới đốt cacbon monooxit để tạo thành cacbon dioxit.

$$C_{gr} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow CO_{(k)} \qquad (2) \qquad \Delta H_2 = -110,5 \text{ kJ}$$

$$CO_{(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)} \qquad (3) \qquad \Delta H_3 = -283,0 \text{ kJ}.$$

Tổ hợp hai phản ứng (2) và (3) ta sẽ được phản ứng (1) và $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$.

$$C_{gr} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow \cancel{CO}_{(k)} \qquad (2) \qquad \Delta H_2 = -110,5 \text{ kJ}$$

$$\cancel{CO}_{(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)} \qquad (3) \qquad \Delta H_3 = -283,0 \text{ kJ}$$

$$C_{gr} + O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)} \qquad (1) \qquad \Delta H_1 = -393,5 \text{ kJ}.$$

– Nếu theo sơ đồ chu trình ta có :

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\rightarrow \quad \Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3.$$

Từ định luật Hess có thể tính được nhiệt của một phản ứng từ những dữ kiện của các phản ứng rất khác nhau.

Ví dụ :

Tính ΔH^o của phản ứng :

$$COCl_{2(k)} + 2H_2S_{(k)} \rightarrow 2HCl_{(k)} + H_2O_{(l)} + CS_{2(l)} \qquad \Delta H_3^o = ?$$

từ những dữ kiện sau :

$$1. \quad COCl_{2(k)} + H_2S_{(k)} \rightarrow 2HCl_{(k)} + COS_{(k)} \qquad \Delta H_1^o = -10253 \text{ J}$$

$$2. \quad COS_{(k)} + H_2S_{(k)} \rightarrow H_2O_{(l)} + CS_{2(l)} \qquad \Delta H_2^o = +951 \text{ J}$$

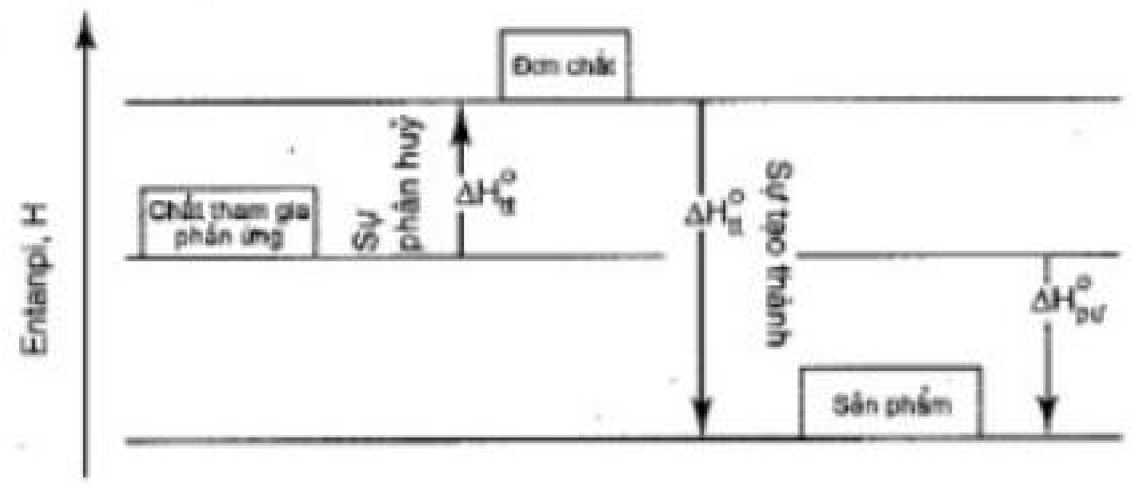
Cộng phương trình nhiệt hoá học (1) và (2) như những phương trình đại số, ta sẽ được phương trình (3) và :

$$\Delta H_3^o = \Delta H_1^o + \Delta H_2^o$$

$$\Delta H_3^o = -10253 + 951 = -9302 \text{ J hay } 9,30 \text{ kJ}.$$

Từ định luật Hess có thể rút ra nhiều hệ quả quan trọng, trong đó hệ quả sau đây rất thường được dùng trong hoá vô cơ.

3.2. Áp dụng định luật Hess để tính $\Delta H^o_{p.ư}$ từ ΔH^o_{tt} các chất tham gia phản ứng và sản phẩm của phản ứng



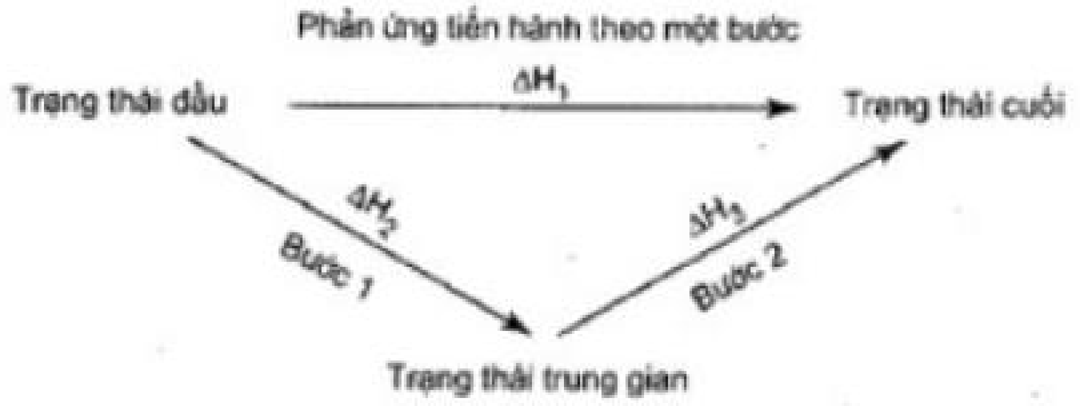
Hình 1.6. Quá trình chung xác định $\Delta H^o_{p.ư}$ từ ΔH^o_{tt} của các chất phản ứng.

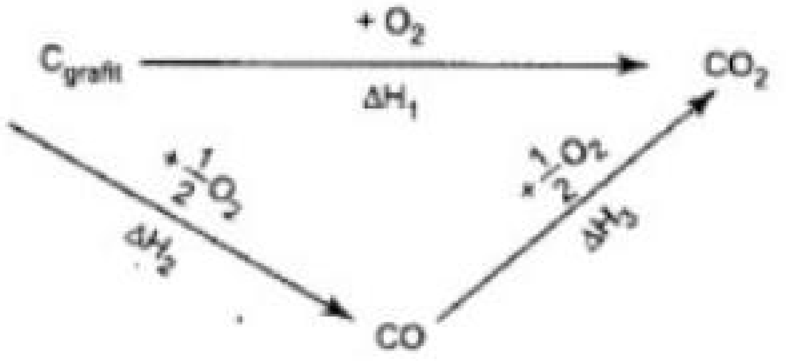
Đối với bất kì phản ứng nào, $\Delta H^o_{p.ư}$ có thể coi là tổng ΔH^o phân huỷ các chất tham gia phản ứng thành đơn chất* $\left(-\sum n\Delta H^o_{tt(\text{chất tham gia p.ư})}\right)$.

* Đó là quá trình ngược lại với quá trình tạo thành các chất tham gia phản ứng nên $\Delta H^o_{\text{phân huỷ}} = -\Delta H^o_{tt}$

https://tieulun.hopto.org

Ta có thể hình dung các phản ứng trên theo chu trình sau :





Điểm ưu việt của phương pháp tính toán trên là ở chỗ, ta có thể xác định được ΔH của những phản ứng trên thực tế tiến hành rất khó khăn hoặc không thể thực hiện được.

Ví dụ :

Xác định ΔH của phản ứng :

$$C_{gr} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow CO_{(k)} \qquad (2) \qquad \Delta H_2^o = ?$$

Không thể xác định trực tiếp ΔH của phản ứng trên được. Ngay cả khi đốt cacbon thiếu oxi thì bao giờ cũng có một lượng nhỏ CO_2 được tạo thành. Tuy nhiên, ΔH của các phương trình phản ứng sau đây có thể xác định trực tiếp bằng thực nghiệm :

$$C_{gr} + O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)} \qquad \Delta H_1^o = -393{,}5\ kJ \qquad (1)$$

$$CO_{(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)} \qquad \Delta H_3^o = -283{,}0\ kJ \qquad (3)$$

Về tổ hợp các phương trình nhiệt hoá học (1) và (3) để có phương trình (2) cũng tương tự như phép cộng và trừ các phương trình đại số. Khi viết phương trình phản ứng theo chiều ngược lại thì phải đổi dấu ΔH của phản ứng đó.

$$C_{gr} + O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)} \qquad \Delta H_1^o = -393{,}5\ kJ$$

$$CO_{2(k)} \rightarrow CO_{(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \qquad \Delta H_3^o = -(-283{,}0\ kJ)$$

$$C_{gr} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow CO_{(k)} \qquad \Delta H_2^o = -110{,}5\ kJ.$$

và ΔH_{tt}^o các sản phẩm từ các đơn chất $\left(+\sum m\Delta H_{tt\ (sản\ phẩm)}^o\right)$.

Các thừa số m và n là số mol của mỗi chất tham gia phản ứng và sản phẩm và bằng hệ số tỉ đối trong phương trình đã cân bằng

$$\boxed{\Delta H_{p.ư}^o = \sum m\Delta H_{tt\ (sản\ phẩm)}^o - \sum n\Delta H_{tt\ (chất\ tham\ gia\ p.ư)}^o}$$

Nhiệt của phản ứng ở điều kiện chuẩn bằng tổng nhiệt tạo thành các sản phẩm ở đktc trừ đi tổng nhiệt tạo thành các chất tham gia phản ứng.

Đó là biểu thức toán học của định luật Hess áp dụng để tính $\Delta H_{p.ư}^o$ từ ΔH_{tt}^o các chất phản ứng.

Ví dụ 1

Hàng năm, người ta sản xuất tới 8 tỉ kg axit nitric để chế biến thành phân bón, thuốc nổ, phẩm nhuộm.

Giai đoạn đầu tiên trong công nghiệp sản xuất axit đó là sự oxi hoá amoniac :

$$4NH_{3(k)} + 5O_{2(k)} \rightarrow 4NO_{(k)} + 6H_2O_{(k)} \qquad \Delta H_{p.ư}^o = ?$$

Tính $\Delta H_{p.ư}^o$ theo các giá trị ΔH_{tt}^o các chất (tra bảng) trong phản ứng theo hai cách :

a) Theo biểu thức toán học của định luật Hess.

b) Theo cách tổ hợp các phương trình phản ứng tạo thành các chất.

Giải :

a) $$\Delta H_{p.ư}^o = \sum m\Delta H_{tt(sp)}^o - \sum n\Delta H_{tt(chất\ tham\ gia\ p.ư)}^o$$

$$\Delta H_{p.ư}^o = 4\Delta H_{tt}^o(NO) + 6\Delta H_{tt}^o(H_2O) - \left[4\Delta H_{tt}^o(NH_3) + 5\Delta H_{tt}^o(O_2)\right]$$

$$= 4mol\ (90{,}3\ kJ/mol) + 6mol\ (-241{,}8\ kJ/mol)$$

$$- [4mol\ (-45{,}9\ kJ/mol) + 5mol\ (0\ kJ/mol)]$$

$$= 361\ kJ - 1451\ kJ + 184\ kJ - 0\ kJ = -906\ kJ$$

b) Viết phương trình tạo thành các chất theo chiều phù hợp và lấy tổng :

$$4NH_{3(k)} \rightarrow 2N_{2(k)} + 6H_{2(k)} \qquad -4(-45{,}9\ kJ) = 184\ kJ$$

$$2N_{2(k)} + 2O_{2(k)} \rightarrow 4NO_{(k)} \qquad 4(90{,}3\ kJ) = 361\ kJ$$

$$6H_{2(k)} + 3O_{2(k)} \rightarrow 6H_2O_{(k)} \qquad 6(-241{,}8\ kJ) = -1451\ kJ$$

$$4NH_{3(k)} + 5O_{2(k)} \rightarrow 4NO_{(k)} + 6H_2O_{(k)} \qquad \Delta H_{pư}^o = -906\ kJ.$$

Ví dụ 2

a) Tính $\Delta H_{pư}^o$ của phản ứng nung vôi từ ΔH_{tt}^o các chất phản ứng :

$$CaCO_{3(r)} \rightarrow CaO_{(r)} + CO_{2(k)}$$

b) Khi "tôi" 56 g vôi, nhiệt toả ra là bao nhiêu ?

https://tieulun.hopto.org

Giải

a) $\Delta H^o_{pư} = \Delta H^o_{tt}(CaO) + \Delta H^o_{tt}(CO_2) - \Delta H^o_{tt}(CaCO_3)$

$= -635,1\ kJ + -393,5\ kJ - (-1206,9\ kJ)$

$\Delta H^o_{pư} = +178,3\ kJ$ (phản ứng thu nhiệt)

b) Phản ứng "tôi" vôi :

$CaO_{(r)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Ca(OH)_{2(dd)}$ $\qquad \Delta H^o_{pư} = ?$

$\Delta H^o_{pư} = \Delta H^o_{tt}(Ca(OH)_{2(aq)}) - \Delta H^o_{tt}(CaO) - \Delta H^o_{tt}(H_2O)$.

$= -1002,82\ kJ - (-635,1\ kJ) - (-285,8\ kJ) = 81,92\ kJ$

81,92 kJ tương đương với $\frac{81,9}{4,184}$ = 19,5kcal (khi tôi 56 g vôi nhiệt toả ra đủ làm sôi hơn 200 ml nước ở nhiệt độ phòng).

Ví dụ 3

Tính $\Delta H^o_{pư}$ của các phản ứng nhiệt nhôm sau theo ΔH^o_{tt} của các chất phản ứng.

a) $2Al_{(r)} + Fe_2O_{3(r)} \xrightarrow{t^o} 2Fe_{(r)} + Al_2O_{3(r)}$ $\qquad \Delta H^o_{pư}$?

b) $2Al_{(r)} + Cr_2O_{3(r)} \xrightarrow{t^o} 2Cr_{(r)} + Al_2O_{3(r)}$ $\qquad \Delta H^o_{pư}$?

Giải

a) $\Delta H^o_{pư} = 2\Delta H^o_{tt}(Fe) + \Delta H^o_{tt}(Al_2O_3) - 2\Delta H^o_{tt}(Al) - \Delta H^o_{tt}(Fe_2O_3)$

$0 \quad + (-1675,7\ kJ) \ - \ 0 \quad - (-824,2\ kJ)$

$= -851,5\ kJ$.

b) $\Delta H^o_{pư} = 2\Delta H^o_{tt}(Cr) + 2\Delta H^o_{tt}(Al_2O_3) - 2\Delta H^o_{tt}(Al) - (\Delta H^o_{tt}(Cr_2O_3))$

$= \quad 0 \quad + (-1675,7\ kJ) \ - \ 0 \quad - (-1139,7\ kJ)$

$= -536\ kJ$.

Cả hai phản ứng trên đều toả nhiệt rất mạnh nên dễ có khả năng xảy ra từ đó ta hiểu được tại sao người ta dùng phương pháp nhiệt nhôm để lấy sắt ra khỏi oxit sắt, crom ra khỏi oxit crom.

Ví dụ 4

Tính nhiệt trung hoà của phản ứng giữa axit sunfuric và dung dịch natri hiđroxit :

$H_2SO_{4(aq)} + 2NaOH_{(aq)} \rightarrow Na_2SO_{4(aq)} + 2H_2O_{(l)}$

Giải

$\Delta H^o_{pư} = \Delta H^o_{tt}(Na_2SO_4) + 2\Delta H^o_{tt}(H_2O) - \Delta H^o_{tt}(H_2SO_4) - 2\Delta H^o_{tt}(NaOH)$

$= -1389 + 2(-285) - (-909) - 2(-470)$

$= -110$ kJ. (Phản ứng toả nhiệt mạnh).

3.3. Áp dụng định luật Hess để tính $\Delta H^o_{pư}$ dựa vào năng lượng liên kết hoá học ΔH^o_{lk}

3.3.1. Năng lượng liên kết hoá học

Độ bền của một liên kết hoá học được đo bằng năng lượng cần thiết để phá vỡ hoàn toàn liên kết đó. Đó là một quá trình thu nhiệt.

Năng lượng liên kết là năng lượng cần thiết để phá vỡ 1 mol liên kết của một chất khí có liên kết cộng hoá trị để tạo thành sản phẩm cũng ở trạng thái khí.

Ví dụ : Xét phản ứng sau :

H_2 (khí) $\rightarrow$ 2H (khí) $\qquad \Delta H^o_{pư} = \Delta H_{H-H} = +435$ kJ/mol liên kết H–H

Như vậy, muốn phá vỡ 1 mol liên kết H–H, biến 1 mol phân tử H_2 thành 2 mol nguyên tử H, phải cần tiêu thụ 435 kJ.

Bảng (1–2) sau đây ghi năng lượng liên kết trung bình của một số liên kết đơn, liên kết đôi, liên kết ba tính theo kJ/mol.

BẢNG 1.2. NĂNG LƯỢNG LIÊN KẾT TRUNG BÌNH CỦA MỘT SỐ LIÊN KẾT ĐƠN, LIÊN KẾT ĐÔI, LIÊN KẾT BA (kJ/MOL LIÊN KẾT)

Năng lượng liên kết đơn

H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I	
436	414	389	464	569	293	318	339	431	368	297	H
	347	293	351	439	289	264	259	330	276	238	C
		159	201	272	–	209		201	243		N
			138	184	368	351		205		201	O
				159	540	490	327	255	197		F
					176	213	226	360	289	213	Si
						213	230	331	272	213	P
							213	251	213		S
								143	218	209	Cl
									192	180	Br
										151	I

https://tieulun.hopto.org

Năng lượng liên kết đôi, liên kết ba

N = N	418	C = C	611	O = O	498
N ≡ N	946	C ≡ C	837		
C = N	615	C = O	803		
C ≡ N	891	C ≡ O	1070		

Cần lưu ý rằng năng lượng liên kết của các liên kết đôi và liên kết ba không phải đơn giản bằng hai, ba lần liên kết đơn tương ứng.

Liên kết đơn là liên kết σ, còn liên kết đôi và liên kết ba là sự tổ hợp của liên kết σ và liên kết π.

3.3.2. Tính $\Delta H^o_{p.ứ}$ dựa vào năng lượng liên kết của các chất phản ứng*

Ta biết rằng phản ứng hoá học là một quá trình trong đó có sự phá vỡ liên kết cũ (của các chất tham gia phản ứng) và tạo thành liên kết mới (của các sản phẩm phản ứng).

Chẳng hạn xét phản ứng :

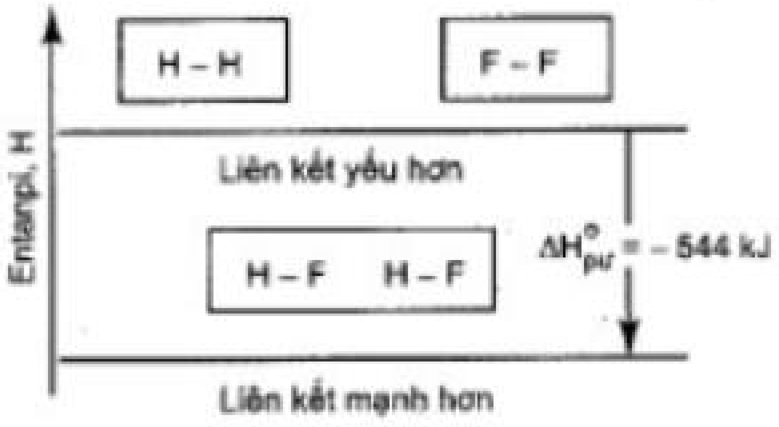
$$H_{2(k)} + F_{2(k)} \rightarrow 2HF_{(k)} \qquad \Delta H^o_{p.ứ} = ?$$

$$H - H + F - F \rightarrow 2H - F$$

hấp thụ : $\underbrace{435\ kJ \quad 159\ kJ}_{594\ kJ}$ *giải phóng :* $\underbrace{2 \times 569\ kJ}_{1138\ kJ}$

Vì năng lượng giải phóng ra là 1138 kJ lớn hơn năng lượng hấp thụ là 594 kJ, vì vậy phản ứng *toả nhiệt* mạnh và phát ra một nhiệt lượng là (−1138 + 594) = −544 kJ.

Như vậy $\Delta H^o_{p.ứ} = -544$ kJ.



Ngược lại, nếu phản ứng hấp thụ năng lượng để phá vỡ liên kết của các chất tham gia phản ứng lớn hơn là năng lượng giải phóng ra khi tạo thành các liên kết của sản phẩm thì phản ứng *thu nhiệt*.

Các liên kết yếu dễ bị phá vỡ hơn các liên kết mạnh vì chúng có năng lượng cao hơn (kém bền hơn).

– Biểu thức toán học của định luật Hess để tính $\Delta H^o_{p.ứ}$ dựa vào năng lượng liên kết : ΔH^o_{lk}.

$$\boxed{\Delta H^o_{pư} = \sum m\Delta H^o_{lk\ (chất\ tham\ gia\ pư)} - \sum n\Delta H^o_{lk\ (sản\ phẩm)}}$$

* Chất phản ứng bao gồm các chất tham gia phản ứng và sản phẩm của phản ứng.

$\Delta H^o_{p.ứ}$ bằng tổng năng lượng liên kết của các chất tham gia phản ứng trừ đi tổng năng lượng liên kết của các sản phẩm.

Cần lưu ý rằng các tính toán ở đây *chỉ được áp dụng khi tất cả các chất trong phản ứng đều ở trạng thái khí*. Nếu có các chất rắn và chất lỏng tham gia, cần có những dữ liệu bổ sung về nhiệt nóng chảy, nhiệt bay hơi v.v...

Ví dụ 1

Dựa vào bảng năng lượng liên kết, tính $\Delta H^o_{pư}$ của phản ứng sau :

$$Br_{2(k)} + 3F_{2(k)} \rightarrow 2BrF_{3(k)} \qquad \Delta H^o_{p.ứ} = ?$$

Giải. Br – Br   3(F – F)   2F – Br – F (với F gắn vào Br)

$$\Delta H^o_{p.ứ} = [\Delta H_{Br-Br} + 3\Delta H_{F-F}] - [6\Delta H_{Br-F}]$$

$$= 192 + 3.(159) - 6.(197) = -513\ kJ$$

Ví dụ 2

Cho phương trình phản ứng sau và các giá trị của năng lượng liên kết.

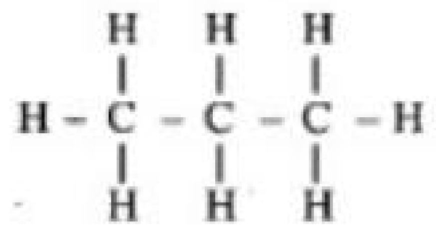
$$C_3H_{8(k)} + 5O_{2(k)} \rightarrow 3CO_{2(k)} + 4H_2O_{(k)} \qquad \Delta H^o_{p.ứ} = -2{,}05 \times 10^3\ kJ$$

Năng lượng liên kết C – C bằng 347 kJ/mol liên kết
C – H 414 kJ/mol liên kết
C = O 741 kJ/mol liên kết
O – H 464 kJ/mol liên kết

Không xem bảng năng lượng liên kết, hãy xác định năng lượng liên kết oxi – oxi trong phân tử O_2.

Giải

O = C = O



$$\Delta H^o_{pư} = [2\Delta H_{C-C} + 8\Delta H_{C-H} + 5\Delta H_{O=O}] - [6\Delta H_{C=O} + 8\Delta H_{O-H}]$$

$$= -2{,}05 \times 10^3$$

https://tieulun.hopto.org

$$-2,05 \times 10^3 = [2(347) + 8(414) + 5\Delta H_{O=O}] - [6(741) + 8(464)]$$

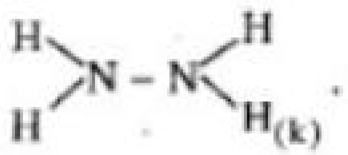
$$-5\Delta H_{O=O} = 694 + 3,31 \times 10^3 - 4,45 \times 10^3 - 3,71 \times 10^3 + 2,05 \times 10^3$$

$$5\Delta H_{O=O} = 2,11 \times 10^3$$

$$\Delta H_{O=O} = \frac{2,11 \times 10^3}{5} = 422 \text{ kJ/mol.}$$

Ví dụ 3

Xác định nhiệt tạo thành ΔH^o_{tt} của hiđrazin, N_2H_4, dựa vào năng lượng liên kết của các chất tương ứng.

$$N \equiv N_{(k)} + 2H - H_{(k)} \rightarrow$$ 

Giải. Ở đây có 1 mol liên kết ba $N \equiv N$ và 2 mol liên kết đơn $H - H$ bị phá vỡ (hấp thụ năng lượng). Mặt khác có 1 mol liên kết $N - N$ và 4 mol liên kết $N - H$ được tạo thành trong sản phẩm (giải phóng năng lượng).

$$\Delta H^o_{p.ứ} = [\Delta H_{N\equiv N} + 2\Delta H_{H-H}] - [\Delta H_{N-N} + 4\Delta H_{N-H}]$$
$$= [1946 \text{ kJ} + 2(436 \text{ kJ})] - [159 \text{ kJ} + 4(389) \text{ kJ}]$$
$$= 103 \text{ kJ.}$$

Vì phương trình phản ứng trên mô tả sự tạo thành 1mol hiđrazin từ những đơn chất, nên $\Delta H^o_{p.ứ}$ vừa tính trên cũng chính là nhiệt tạo thành N_2H_4.

Vậy : $\Delta H^o_{p.ứ} = \Delta H^o_{tt}(N_2H_4) = 103$ kJ/mol.

Ví dụ 4

Xác định nhiệt tạo thành của axetilen $H - C \equiv C - H$ dựa vào năng lượng liên kết $C \equiv C$, $C - H$ (tra bảng) và nhiệt bay hơi của graphit là +717 kJ/mol (graphit là trạng thái chuẩn của cacbon).

$$C_{(gr)} \rightarrow C_{(k)} \qquad \Delta H^o_{bay\ hơi} = 717 \text{ kJ/mol}$$

Giải

Phương trình phản ứng tạo thành axetilen từ các đơn chất :

$$2C_{(gr)} + H - H_{(k)} \rightarrow H - C \equiv C - H_{(k)} \qquad \Delta H^o_{pư} = ?$$

Cần nhớ rằng chỉ được sử dụng năng lượng liên kết để tính $\Delta H^o_{p.ứ}$ khi tất cả các nguyên tử và phân tử đều ở thể khí. Vì vậy, trong bài này cần phải tính đến năng lượng cần thiết để chuyển cacbon từ trạng thái chuẩn (than chì rắn) thành các nguyên tử cacbon ở trạng thái khí (phá vỡ các liên kết cacbon – cacbon trong than chì).

Một loạt các phản ứng sẽ xảy ra như sau :

$2C_{gr} \rightarrow 2C_k$	$2\Delta H^o = 2 \times 717$ kJ	hấp thu năng lượng
$H - H_{(k)} \rightarrow 2H_{(k)}$	$\Delta H^o = \Delta H_{H-H} = 436$ kJ	
$2C_{(k)} + 2H_{(k)} \rightarrow H - C \equiv C - H$	$\Delta H^o = 2\Delta H_{C-H} + \Delta H_{C\equiv C}$ $= 2(-414 \text{ kJ}) + (-837 \text{ kJ})$ $= -1665$ kJ	giải phóng năng lượng
$2C_{gr} + H_2 \rightarrow H - C \equiv C - H$	$\Delta H^o_{pư} = 1870 \text{ kJ} - 1665 \text{ kJ} = 205$ kJ	

Phương trình trên mô tả sự tạo thành 1 mol axetilen từ các đơn chất, vậy nhiệt tạo thành axetilen $\Delta H^o_{tt(C_2H_2)} = \Delta H^o_{p.ứ} = +205$ kJ

3.4. Áp dụng định luật Hess để tính năng lượng mạng lưới tinh thể. Chu trình Booc – Habơ (Born – Haber)

Ta biết rằng các chất có liên kết cộng hoá trị tồn tại từng phân tử riêng rẽ, còn các hợp chất ion tồn tại theo mạng tinh thể với sự phân bố tuần tự các ion âm và dương theo ba chiều trong không gian.

Năng lượng tạo thành mạng lưới tinh thể ΔH^o_{ml} là sự biến đổi entanpi khi tạo thành *1 mol* hợp chất ion từ các ion riêng rẽ (ở trạng thái khí).

Ví dụ :

$$Na^+_{(k)} + Cl^-_{(k)} \rightarrow NaCl_{(r)} \qquad \Delta H^o_{p.ứ} = \Delta H_{ml}$$

Quá trình trên bao giờ cũng toả nhiệt nên ΔH^o_{ml} bao giờ cũng có giá trị âm.

Không thể xác định trực tiếp ΔH_{ml}. Tuy nhiên có thể áp dụng định luật Hess đối với một loạt các phản ứng bắt đầu từ các đơn chất ở trạng thái chuẩn và kết thúc với các hợp chất ion cũng ở trạng thái chuẩn.

Loạt phản ứng đó gọi là chu trình Booc – Habơ (Born – Haber) do Max Born và Fritz Haber (đều là người Đức) phát triển và được tiến hành như sau :

Ta biết nhiệt tạo thành của $NaCl_{(r)}$ là –411 kJ/mol

$$Na_{(r)} + \frac{1}{2}Cl_{2(k)} \rightarrow NaCl_{(r)} \qquad \Delta H_{tt} = -411 \text{ kJ/mol}$$

https://tieulun.hopto.org

Ta hình dung phương trình phản ứng trên được tiến hành theo các bước sau :

1. *Bước thứ nhất*. Cho thăng hoa natri rắn thành natri khí.

Sự thăng hoa là quá trình chuyển từ trạng thái rắn sang trạng thái khí mà không qua trạng thái lỏng. Theo định luật Hess thì nhiệt thăng hoa (ΔH^o_{th}) bằng tổng nhiệt nóng chảy và nhiệt bay hơi.

$$\text{Rắn} \xrightarrow{\text{nóng chảy}} \text{Lỏng} \qquad \Delta H_{nc}$$

$$\text{Lỏng} \xrightarrow{\text{bay hơi}} \text{Khí} \qquad \Delta H_{bh}$$

$$\text{Rắn} \xrightarrow{\text{thăng hoa}} \text{Khí} \qquad \Delta H_{th}$$

$$Na_{(r)} \xrightarrow{\text{thăng hoa}} Na_{(k)} \qquad \Delta H_{th}$$

$$\Delta H_{th}\,(Na_r) = \Delta H_{nc} + \Delta H_{bh} = 109 \text{ kJ/mol}$$

2. *Bước thứ hai*

Ion hoá 1 mol nguyên tử Na (năng lượng ion hoá thứ nhất của Na)

$$Na_{(k)} \rightarrow Na^+_{(k)} + e \qquad \Delta H_I = 496 \text{ kJ/mol.}$$

3. *Bước thứ ba*

Phân li nửa mol phân tử $Cl_{2(k)}$ thành một mol nguyên tử Cl cũng ở trạng thái khí.

$$\frac{1}{2}Cl_{2\,(k)} \rightarrow Cl_{(k)} \qquad \frac{1}{2}\Delta H_{\text{phân li}} = 122 \text{ kJ/mol.}$$

4. *Bước thứ tư*

Thêm 1 mol electron vào 1 mol nguyên tử clo (ái lực với electron của clo)

$$Cl_{(k)} + e \rightarrow Cl^-_{(k)} \qquad \Delta H_E = -348 \text{ kJ/mol}$$

5. *Bước thứ năm*

Ngưng kết các ion ở thể khí tạo thành 1 mol NaCl rắn

$$Na^+_{(k)} + Cl^-_{(k)} \rightarrow NaCl_{(r)} \qquad \Delta H_{ml} = ?$$

Sự biến đổi entapi của quá trình này không đo trực tiếp được.

Cộng 5 phương trình phản ứng trên và các giá trị ΔH tương ứng ta được $\Delta H^o_{tt}\ NaCl_{(r)}$

1.	$Na_{(r)}$	$\rightarrow$	$Na_{(k)}$	$\Delta H_{th} = 109$ kJ/mol
2.	$Na_{(k)}$	$\rightarrow$	$Na^+_{(k)} + e$	$\Delta H_I = 496$ kJ/mol
3.	$\frac{1}{2}Cl_{2\,(k)}$	$\rightarrow$	$Cl_{(k)}$	$\frac{1}{2}\Delta H_{pl} = 122$ kJ/mol
4.	$Cl_{(k)} + e$	$\rightarrow$	$Cl^-_{(k)}$	$\Delta H_E = -348$ kJ/mol
5.	$Na^+_{(k)} + Cl^-_{(k)}$	$\rightarrow$	$NaCl_{(r)}$	$\Delta H_{ml} = ?$
6.	$Na_{(r)} + \frac{1}{2}Cl_2$	$\rightarrow$	$NaCl_{(r)}$	$\Delta H_{tt(NaCl_r)} = -411$ kJ/mol

$$\Delta H_{tt}\,(NaCl_r) = \Delta H_{th} + \Delta H_I + \frac{1}{2}\Delta H_{pl} + \Delta H_E + \Delta H_{ml}$$

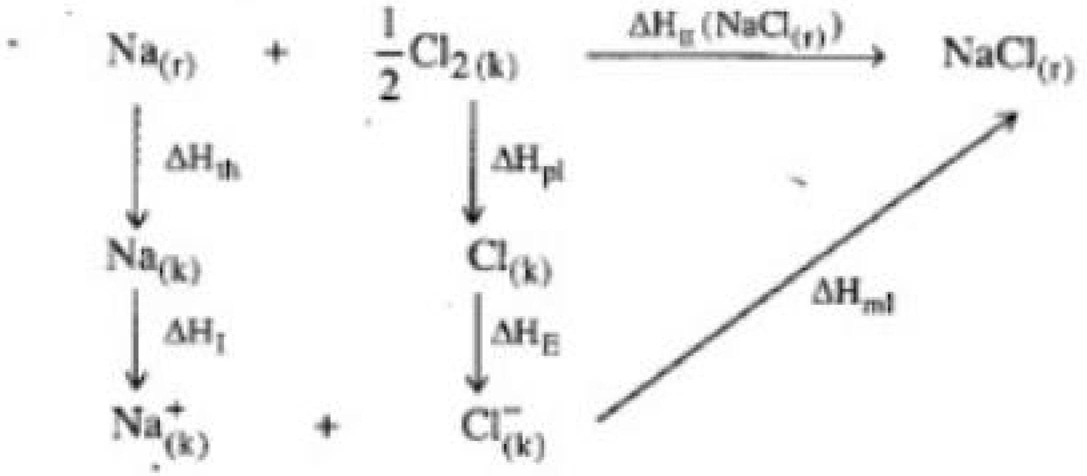
$$-411 = 109 + 496 + 122 + (-348) + \Delta H_{ml}$$

Từ đó :

$$\Delta H_{ml} = (-411 - 109 - 496 - 122 + 348)$$

$$\Delta H_{ml} = -790 \text{ kJ/mol } NaCl_{(r)}$$

(xem giản đồ chu trình Booc – Habơ dưới đây).



Năng lượng phá vỡ mạng lưới ion (kí hiệu là U_{ml}, gọi tắt là *năng lượng mạng lưới*) là năng lượng cần thiết để tách các ion từ 1 mol chất rắn thành một tập hợp các ion riêng rẽ (ở trạng thái khí).

Năng lượng phá vỡ mạng lưới ion bằng về độ lớn và ngược dấu với năng lượng tạo thành mạng lưới ion.*

$$U_{ml} = -\Delta H_{ml}.$$

Ví dụ : $NaCl_{(r)} \rightarrow Na^+_{(k)} + Cl^-_{(k)} \qquad \Delta H_{pu} = U_{ml} = -\Delta H_{ml}$

$$U_{ml}\,(NaCl_{(r)}) = -\Delta H_{ml}(NaCl_r) = +790 \text{ kJ/mol } NaCl_r.$$

Năng lượng phá vỡ mạng lưới ion là số đo độ bền của một chất rắn ion – U_{ml} có giá trị càng dương, năng lượng cần thiết để tách 1 mol chất rắn ion thành các ion riêng rẽ

* Có tài liệu định nghĩa năng lượng mạng lưới ion là năng lượng tạo thành mạng lưới ion, do đó U_{ml} có dấu âm.

https://tieulun.hopto.org

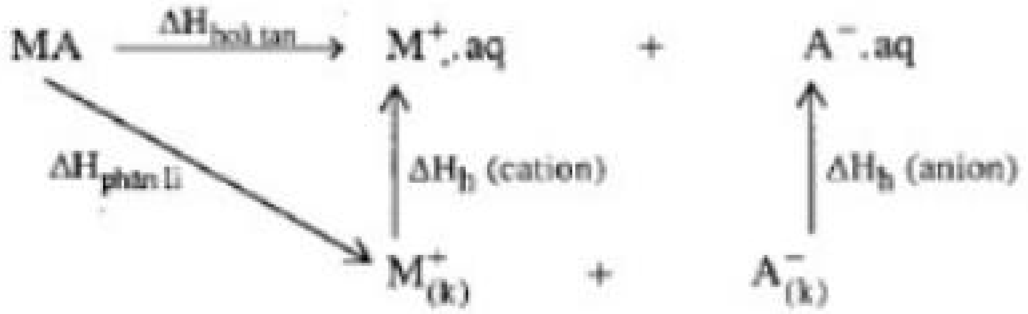
càng lớn. Kết quả tính toán trên cho thấy NaCl là một chất rắn rất bền nhiệt, phải hơn 800 °C mới nóng chảy.

3.5. Áp dụng định luật Hess để tính nhiệt hiđrat hoá

Đối với nhiều quá trình diễn ra trong dung dịch (chủ yếu là dung dịch nước), sự tham gia của dung môi làm thay đổi hiệu ứng năng lượng của quá trình diễn ra khi không có dung môi.

Ở đây ta chỉ xem xét một số vấn đề có liên quan đến tính chất của dung dịch các chất điện li khi hoà tan trong nước tạo ra các ion hiđrat hoá. Độ bền liên kết của ion với lớp vỏ hiđrat hoá thường khá lớn. Vì vậy, không thể không chú ý đến sự hiđrat hoá khi xem xét các quá trình diễn ra trong dung dịch các chất điện li.

Ta hình dung quá trình hoà tan tinh thể ion MA trong nước như sau :



a) Quá trình phân li tinh thể ion thành các ion tự do (cation và anion) là quá trình thu nhiệt.

Nhiệt phân li mạng lưới tinh thể bằng năng lượng mạng lưới (ta vừa xét ở phần 3–4) $\Delta H_{pl} = U_{ml}$.

b) Quá trình tương tác của các ion (cation và anion) với nước để tạo thành các ion hiđrat hoá là quá trình toả nhiệt.

$$M^+_{(k)} \xrightarrow{H_2O} M^+.\,aq \qquad \Delta H_h\,(+) < 0$$

$$A^-_{(k)} \xrightarrow{H_2O} A^-.\,aq \qquad \Delta H_h\,(-) < 0$$

Nhiệt hiđrat hoá (ΔH_h) là lượng nhiệt toả ra khi có sự tương tác giữa 1 mol ion chất tan (hay phân tử) với các phân tử nước bao quanh.

Kí hiệu aq (từ chữ latinh aqua có nghĩa là nước) viết bên cạnh kí hiệu các ion dùng để chỉ một số phân tử nước không xác định chính xác.

Sự biến đổi entanpi trong giai đoạn (b) này ứng với tổng nhiệt hiđrat hoá của cation và anion (ΔH_h (+) và ΔH_h (–)). Hiệu ứng năng lượng của quá trình này phải bù cho sự tiêu tốn năng lượng để phá vỡ mạng lưới tinh thể và tách các ion xa nhau.

Như vậy theo định luật Hess nhiệt hoà tan tinh thể ion trong nước bằng tổng nhiệt phân li và nhiệt hiđrat hoá :

$$\Delta H_{\text{hoà tan}} = \Delta H_{pl} + \Delta H_h\,(+) + \Delta H_h\,(-).$$

Có thể xác định $\Delta H_{\text{hoà tan}}$ bằng thực nghiệm một cách dễ dàng và từ đó tính được năng lượng hiđrat hoá.

$$\Delta H_h = \Delta H_h\,(+) + \Delta H_h\,(-) = \Delta H_{\text{hoà tan}} - \Delta H_{pl}.$$

Các ion có điện tích càng lớn, có bán kính càng nhỏ, hút các lưỡng cực của nước càng mạnh, ΔH_h càng có giá trị âm.

BẢNG 1.3. ĐIỆN TÍCH ION, BÁN KÍNH ION VÀ NHIỆT HIĐRAT HOÁ CỦA CÁC ION NHÓM IA, IIA VÀ VIIA

Ion/Điện tích ion	Bán kính ion Å	Nhiệt hiđrat hoá ΔH^o_h (kJ/mol)
Nhóm IA		
Li^+	0,76	–510
Na^+	1,02	–410
K^+	1,38	–336
Rb^+	1,52	–315
Cs^+	1,67	–282
Nhóm IIA		
Mg^{2+}	0,72	–1903
Ca^{2+}	1,00	–1591
Sr^{2+}	1,18	–1424
Ba^{2+}	1,35	–1317
Nhóm VIIA		
F^-	1,33	–431
Cl^-	1,81	–313
Br^-	1,90	–284
I^-	2,20	–247

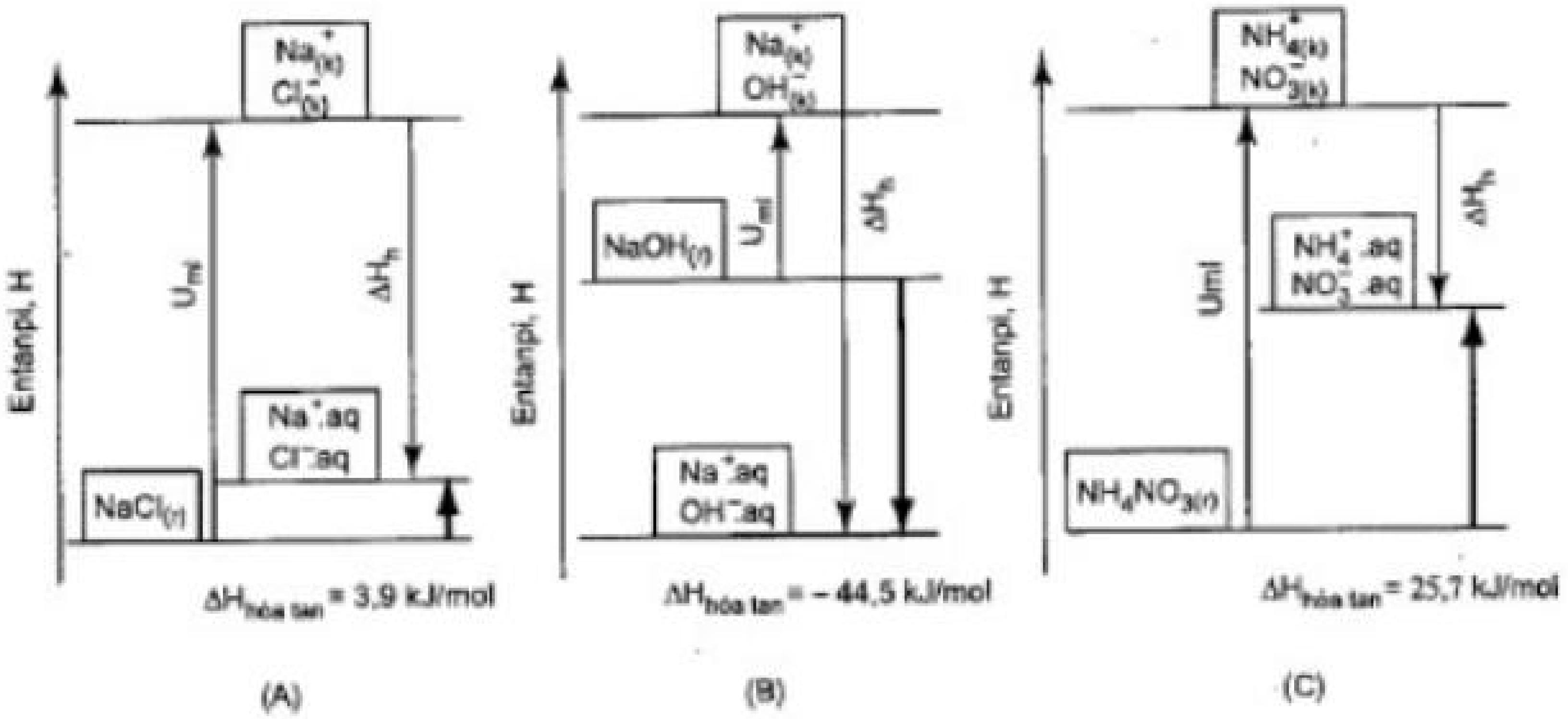
Nhiệt hiđrat hoá của các ion có ảnh hưởng to lớn đến nhiệt hoà tan của các tinh thể ion trong nước. Sau đây là 3 ví dụ.

Giản đồ nhiệt hoà tan của 3 tinh thể ion là NaCl, NaOH và NH_4NO_3. Trong giản đồ bao gồm :

Năng lượng mạng lưới (U_{ml}) bao giờ cũng có giá trị dương.

Năng lượng hiđrat hoá của các ion (ΔH_h) bao giờ cũng có giá trị âm.

https://tieulun.hopto.org



Hình 1.7. Giản đồ nhiệt hoà tan của 3 tinh thể ion

A. Đối với NaCl : U_{ml} hơi lớn hơn ΔH_h nên $\Delta H_{hoà\ tan}$ có trị số nhỏ và dương (ΔH_{ht} = 3,9 kJ/mol).
Khi hoà tan NaCl trong một cốc nước, không thấy có sự thay đổi nhiệt độ.

B. Đối với NaOH : ΔH_h vượt trội U_{ml} nên ΔH_{ht} có giá trị rất âm.
(ΔH_{ht} = –44,5 kJ/mol).
Khi hoà tan NaOH trong một cốc nước, cốc nước nóng bỏng.

C. Đối với NH_4NO_3, U_{ml} vượt trội ΔH_h, ΔH_{ht} có giá trị rất dương.
Khi hoà tan NH_4NO_3 vào cốc nước, cốc lạnh hẳn.

Ý nghĩa của hiện tượng hidrat hoá

Hiện tượng hidrat hoá có ý nghĩa quan trọng, làm sáng tỏ thực chất của nhiều quá trình xảy ra trong dung dịch.

– Chẳng hạn qua ví dụ trên, ta hiểu vì sao những tinh thể ion có năng lượng mạng lưới rất lớn (U_{ml} = +790 kJ/mol), phải đưa lên nhiệt độ 800 °C mới nóng chảy, mạng lưới tinh thể mới bị phá huỷ, thế mà khi hoà tan trong nước thì lại phân li một cách dễ dàng ra các ion.

$$\Delta H_{ht} = U_{ml} + \left(\Delta H_{h(Na^+)} + \Delta H_{h(Cl^-)}\right) = +3{,}9 \text{ kJ/mol}$$

– Cũng tương tự như vậy, $MgCl_2$ là một chất có nhiệt độ nóng chảy rất cao (F = 714 °C) vì có năng lượng mạng lưới rất lớn nhưng ion Mg^{2+} và ion Cl^- lại hidrat hoá mạnh, năng lượng hidrat hoá này vượt quá năng lượng cần thiết để phá vỡ mạng lưới tinh thể để phân li ra các ion nên khi hoà tan $MgCl_2$ vào nước thì có hiện tượng toả nhiệt mạnh (tương tự như khi hoà NaOH trong ví dụ nêu trên).

– Các ion trong dung dịch nước bao giờ cũng ở trạng thái hidrat hoá. Tính chất của các ion hidrat hoá khác xa với tính chất của các ion ở trạng thái tự do (trạng thái khí) cũng như khác với tính chất của chúng khi ở mạng tinh thể. Chẳng hạn muối $CuSO_4$

khan không màu trong khi đó dung dịch của nó có màu xanh là màu của ion đồng hidrat hoá ($Cu^{2+}.4H_2O$).

– Nhiệt hidrat hoá thường có giá trị lớn (tương đương với nhiệt của các phản ứng hoá học thông thường), đôi khi làm "sai lệch" tính chất của nhiều chất trong dung dịch so với tương tác của chúng khi không có dung môi. Chẳng hạn :

$$Cl_{2(k)} + H_2S_{(k)} \rightarrow 2HCl_{(k)} + S_{(r)} \qquad \Delta H^o = -163{,}6 \text{ kJ/mol}$$

$$Br_{2(k)} + H_2S_{(k)} \rightarrow 2HBr_{(k)} + S_{(r)} \qquad \Delta H^o = -163{,}5 \text{ kJ/mol}$$

Các quá trình trên đều tự diễn biến và có thể quan sát được dễ dàng qua thực nghiệm. Trong khi đó thì đối với I_2 không có khả năng xảy ra phản ứng tương tự

$$I_{2(k)} + H_2S_{(k)} \rightarrow 2HI_{(k)} + S_{(r)} \qquad \Delta H^o = +9{,}62 \text{ kJ/mol}$$

(phản ứng thu nhiệt)

Nhưng nếu cho nước iot vào dung dịch H_2S thì có thể nhận thấy dễ dàng phản ứng sau xảy ra :

$$I_{2(dd)} + H_2S_{(dd)} + 2H_2O \rightarrow S_{(r)} + 2I^-.\,aq + 2H_3O^+.\,aq$$
$$\Delta H^o = -72{,}8 \text{ kJ/mol}$$

Phản ứng diễn ra như trên là do nhiệt hidrat hoá của các ion H^+ và I^- rất lớn, làm thay đổi hiệu ứng nhiệt của phản ứng. Đặc biệt là đối với ion H^+, do kích thước nhỏ không đáng kể, lại là một nhân "trần" (không có lớp vỏ electron) nên nhiệt hidrat hoá của nó rất lớn :

$$H^+_{(k)} + H_2O_{(k)} \rightarrow H_3O^+_{(k)} \qquad \Delta H^o = 669{,}44 \text{ kJ/mol}$$

$$H_3O^+_{(k)} + H_2O \rightarrow H_3O^+.\,aq \qquad \Delta H^o = 436{,}81 \text{ kJ/mol}$$

$$H^+_{(k)} + 2H_2O \rightarrow H_3O^+.\,aq \qquad \Delta H^o = 1106{,}25 \text{ kJ/mol}$$

– Nhiệt hidrat hoá có ảnh hưởng rất lớn đến khả năng phản ứng của các chất. Chính quá trình biến đổi các halogen từ đơn chất thành các ion hidrat thuận lợi hơn rất nhiều so với quá trình biến thành các ion tự do, đặc biệt là đối với flo (và clo).

Ta so sánh giữa flo và iot

$\frac{1}{2}F_{2(k)} \rightarrow F_{(k)}$	ΔH^o = +133,88 kJ/mol	$\frac{1}{2}I_{2(k)} \rightarrow I_{(k)}$	ΔH^o = +108,78 kJ/mol
$F_{(k)} + e \rightarrow F^-_{(k)}$	ΔH^o = –384,92 kJ/mol	$I_{(k)} + e \rightarrow I^-_{(k)}$	ΔH^o = –313,8 kJ/mol
$F^- + \infty H_2O \rightarrow F^-.\,aq$	ΔH^o = –517,63 kJ/mol	$I^-_{(k)} + \infty H_2O \rightarrow I^-.\,aq$	ΔH^o = –301,25 kJ/mol
$\frac{1}{2}F_{2(k)} + e + \infty H_2O \rightarrow F^-.\,aq$	ΔH^o = –768,67 kJ/mol	$\frac{1}{2}I_{2(k)} + e + \infty H_2O \rightarrow I^-.\,aq$	ΔH^o = –506,27 kJ/mol

https://tieulun.hopto.org

Qua nhiệt của hai phản ứng trên ta thấy flo là chất oxi hoá mạnh hơn iot rất nhiều chẳng những có ái lực với electron lớn hơn (tuy không vượt trội) mà chính là vì flo (F^-) có năng lượng hiđrat hoá lớn hơn iot (I^-) rất nhiều.

– Chính vì ảnh hưởng của năng lượng hiđrat hoá mà trong nhóm kim loại kiềm, liti có tính kim loại yếu nhất nhưng lại có thế khử âm nhất trong tất cả các kim loại (E^o = –3,045 von), âm hơn cả thế khử của rubiđi (E^o = –2,925 von).

Ta còn có thể dẫn ra nhiều ví dụ khác về ảnh hưởng của năng lượng hiđrat hoá đối với khả năng phản ứng của các chất. Vì vậy, việc xác định năng lượng hiđrat hoá có vai trò rất quan trọng trong việc xét tính chất của các chất.

Bài tập

1–1. Khi đốt xăng trong một động cơ ôtô, nhiệt toả ra làm giãn nở khí CO_2 và hơi nước (tạo ra trong phản ứng) đẩy pittông về phía trước, phần nhiệt dư được đưa vào máy làm lạnh.

Nếu khí giãn nở thực hiện một công là 451 J lên pittông và hệ toả ra môi trường 325 J dưới dạng nhiệt thì biến đổi nội năng của hệ là bao nhiêu ? (Tính ra Jun, kilojun, kilocal).

1–2. Xác định xem trong ba trường hợp dưới đây, hệ thực hiện công lên môi trường hay môi trường thực hiện công lên hệ :

a) $2NH_4NO_{3(r)} \rightarrow 2N_{2(k)} + 4H_2O_{(k)} + O_{2(k)}$

b) $H_{2(k)} + Cl_{2(k)} \rightarrow 2HCl_{(k)}$

c) $2SO_{2(k)} + O_{2(k)} \rightarrow 2SO_{3(k)}$

1–3. Việc xác định bằng thực nghiệm sự biến đổi entanpi tạo thành PCl_5 từ các đơn chất rất khó thực hiện :

$$\frac{1}{4}P_{4(r)} + \frac{5}{2}Cl_{2(k)} \rightarrow PCl_{5(r)} \qquad \Delta H_{p.ư} = ?$$

Tuy nhiên, ΔH của các phản ứng sau lại tương đối dễ xác định :

$$\frac{1}{4}P_{4(r)} + \frac{3}{2}Cl_{2(k)} \rightarrow PCl_{3(l)} \qquad \Delta H_1 = -319{,}7\ kJ$$

$$PCl_{3(l)} + Cl_{2(k)} \rightarrow PCl_{5(r)} \qquad \Delta H_2 = -123{,}8\ kJ.$$

Dựa vào các dữ kiện trên, hãy xác định ΔH của phản ứng tạo thành PCl_5.

1–4. Khí oxit cacbon (CO) và oxit nitơ (NO) là những khí thải ôtô rất độc hại. Các nhà hoá học môi trường nghiên cứu chuyển hoá chúng thành những khí ít độc qua phản ứng sau :

$$CO_{(k)} + NO_{(k)} \rightarrow CO_{2(k)} + \frac{1}{2}N_{2(k)} \qquad \Delta H_{p.ư} = ?$$

Tính $\Delta H_{pư}$ trên từ những dữ kiện sau :

1) $CO_{(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)}$ $\qquad \Delta H_1 = -283{,}0$ kJ

2) $N_{2(k)} + O_{2(k)} \rightarrow 2NO_{(k)}$ $\qquad \Delta H_2 = 186{,}0$ kJ

1–5. Tính ΔH của phản ứng sau :

$$2NO_{2(k)} + \frac{1}{2}O_{2\,(k)} \rightarrow N_2O_{5(r)}$$

dựa vào các dữ kiện sau :

1) $N_2O_{5(r)} \rightarrow 2NO_{(k)} + \frac{3}{2}O_{2\,(k)}$ $\qquad \Delta H_1 = 223{,}7$ kJ.

2) $NO_{(k)} + \frac{1}{2}O_{2\,(k)} \rightarrow NO_{2(k)}$ $\qquad \Delta H_2 = -57{,}1$ kJ.

1–6. Một trong những phản ứng xảy ra khi chuyển quặng sắt thành kim loại là :

$$FeO_{(r)} + CO_{(k)} \rightarrow Fe_{(r)} + CO_{2(k)} \qquad \Delta H^o = ?$$

Tính ΔH^o của phản ứng trên dựa vào các phản ứng sau :

a) $3Fe_2O_{3(r)} + CO_{(k)} \rightarrow 2Fe_3O_{4(r)} + CO_{2(k)}$ $\qquad \Delta H_a^o = 47$ kJ

b) $Fe_2O_{3(r)} + 3CO_{(k)} \rightarrow 2Fe_{(r)} + 3CO_{2(k)}$ $\qquad \Delta H_b^o = -25$ kJ.

c) $Fe_3O_{4(r)} + CO_{(k)} \rightarrow 3FeO_{(r)} + CO_{2(k)}$ $\qquad \Delta H_c^o = +19$ kJ.

1–7. Đối với mỗi hợp chất dưới đây, viết phương trình phản ứng tạo thành 1 mol chất từ các đơn chất và tra bảng phụ lục thích hợp, ghi nhiệt của mỗi phản ứng đó ở điều kiện chuẩn.

1) $Al_2O_{3(r)}$; 2) $TiCl_{4(l)}$; 3) $Mg(OH)_{2(r)}$

4) $NH_4NO_{3(r)}$; 5) $COCl_{2(k)}$; 6) $NOCl_{(k)}$

7) $NO_{(k)}$; 8) $SF_{6(k)}$

1–8. Quá trình phân huỷ $Mg(OH)_2$ diễn ra theo phản ứng sau :

$$Mg(OH)_{2(r)} \rightarrow MgO_{(r)} + H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^o = ?$$

https://tieulun.hopto.org

a) Tính sự biến đổi entanpi chuẩn (ΔH^o) của quá trình đó theo các dữ kiện sau :

1) $Mg_{(r)} + \frac{1}{2}O_{2\,(k)} \rightarrow MgO_{(r)}$ $\qquad \Delta H_1^o = -601,70$ kJ

2) $Mg_{(r)} + O_{2(k)} + H_{2(k)} \rightarrow Mg(OH)_{2(r)}$ $\qquad \Delta H_2^o = -924,54$ kJ

3) $H_{2(k)} + \frac{1}{2}O_{2\,(k)} \rightarrow H_2O_{(l)}$ $\qquad \Delta H_3^o = -285,83$ kJ

b) Có nhận xét gì về nhiệt của các phản ứng 1), 2), 3) ?

1–9. Giai đoạn đầu tiên trong công nghệ sản xuất axit nitric là oxi hoá amoniac :

$$4NH_{3(k)} + 5O_{2(k)} \rightarrow 4NO_{(k)} + 6H_2O_{(h)} \qquad \Delta H^o = ?$$

Tính ΔH^o của phản ứng đó dựa vào nhiệt tạo thành các chất.

1–10. Khi đốt cháy 32 g rượu metylic $CH_3OH_{(l)}$ thì toả ra một nhiệt lượng là –638,5 kJ.

Tính nhiệt tạo thành ΔH_{tt}^o $CH_3OH_{(l)}$?

Cho biết $\Delta H^o_{tt,\ CO_2(k)} = -393,5$ kJ/mol ; $\Delta H^o_{tt\ H_2O(h)} = -241,8$ kJ/mol

1–11. Dựa vào năng lượng liên kết, tính nhiệt của phản ứng sau :

$$C_4H_{10(k)} + \frac{13}{2}O_{2(k)} \rightarrow 4CO_{2(k)} + 5H_2O_{(h)} \qquad \Delta H^o = ?$$

(Tra phụ lục để tìm năng lượng liên kết của các chất cần thiết)

1–12. Tính năng lượng liên kết trung bình :

a) H – S trong $H_2S_{(k)}$ cho biết $\quad \Delta H^o_{tt(H_2S)} = -20,6$ kJ/mol

b) S – F trong $SF_{6(k)}$ $\quad \Delta H^o_{tt(SF_6)} = -1209$ kJ/mol

c) O – F trong $OF_{2(k)}$ $\quad \Delta H^o_{tt(OF_2)} = +23$ kJ/mol

Năng lượng liên kết ΔH_{lk}^o (kJ/mol liên kết) :

$\Delta H_{lk}^o(F - F) = 159$ kJ/mol lk

$\Delta H_{lk}^o(H - H) = 436$ kJ/mol lk

$\Delta H_{lk}^o(O = O) = 498,4$ kJ/mol lk

$\Delta H^o_{lk(S_{khí})} = 278,8$ kJ/mol

1–13. a) Tính năng lượng liên kết trung bình cacbon – oxi trong CO và CO_2

Đối với CO_2 $\quad \Delta H_{tt}^o = -393,5$ kJ/mol

CO $\quad \Delta H_{tt}^o = -110,5$ kJ/mol

O_2 $\quad \Delta H^o_{lk(O=O)} = 498,4$ kJ/mol liên kết

C $\quad \Delta H^o_{lk(C)} = 716,7$ kJ/mol liên kết.

b) Thử sắp xếp các liên kết đó là liên kết cộng hoá trị đơn, đôi hay ba.

1–14. Xác định năng lượng mạng lưới ion của KI dựa vào các dữ kiện sau :

$\Delta H^o_{thăng\ hoa\,(k)} = 90$ kJ/mol ; năng lượng ion hoá $I_{(k)} = 414$ kJ/mol

$\Delta H^o_{t.h.(I_2)} = 62$ kJ/mol ; $\Delta H^o_{phân\ li\ I_2} = 151$ kJ/mol.

Ái lực với electron $E_I = -295$ kJ/mol.

$\Delta H_{tt}^o(KI_{(r)}) = -327,40$ kJ/mol.

1–15. Xác định ái lực với electron của clo từ các dữ kiện sau :

$\Delta H_{tt}^o[MgCl_{2(r)}] = -642$ kJ/mol

$\Delta H^o_{thăng\ hoa}[Mg] = 151$ kJ/mol

Năng lượng ion hoá thứ 1 và thứ 2 của Mg lần lượt là

$I_1 = 738$ kJ/mol, $I_2 = 1451$ kJ/mol.

$\Delta H^o_{phân\ li}[Cl_2] = 243$ kJ/mol.

Năng lượng tạo thành mạng lưới $\Delta H^o_{ml}[MgCl_2] = -2529$ kJ/mol.

https://tieulun.hopto.org

Chương 2

CHIỀU CỦA CÁC PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

NHỮNG NÉT CHÍNH TRONG CHƯƠNG

§2.1. Sự tự diễn biến của các quá trình.

Hai yếu tố của sự tự diễn biến : sự giảm năng lượng của hệ.

sự tăng độ mất trật tự của hệ.

§2.2. Entropi : thước đo độ mất trật tự của một hệ

Entropi và nguyên lí thứ ba của nhiệt động học.

Xác định sự biến đổi entropi đối với các phản ứng hoá học và một số quá trình biến đổi khác.

§2.3. Entropi và nguyên lí thứ hai của nhiệt động học.

§2.4. Năng lượng tự do Gibbs và chiều tự diễn biến của các phản ứng hoá học.

Phương trình năng lượng tự do ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) một trong những phương trình quan trọng nhất trong hoá học.

– Sự biến đổi ΔG đối với các phản ứng hoá học.

– Ảnh hưởng của nhiệt độ ; nồng độ và áp suất của các chất đối với sự diễn biến của một phản ứng hoá học.

– ΔG^o và hằng số cân bằng.

§1. SỰ TỰ DIỄN BIẾN CỦA CÁC QUÁ TRÌNH

1.1. Khái niệm chung

Sự tự diễn biến của một phản ứng hoá học (hay một biến đổi vật lí) là sự biến đổi theo một chiều tự nhiên trong những điều kiện riêng biệt mà không cần cung cấp năng lượng liên tục từ bên ngoài.

Chẳng hạn, sự tan chảy của nước đá ở nhiệt độ phòng, sự han rỉ của thanh sắt trong không khí ẩm, tác dụng của hầu hết các kim loại với halogen :

$$Cu_{(r)} + Cl_{2(k)} \xrightarrow{\text{– tự diễn biến}} CuCl_{2(r)}$$

Ngược lại, với phản ứng tự diễn biến là *phản ứng không tự diễn biến*. Chẳng hạn sự phân huỷ ozon thành nguyên tử oxi và phân tử oxi chỉ xảy ra khi có sự tác dụng liên tục của các photon của ánh sáng mặt trời có bước sóng $\lambda = 280 \div 310$ nm.

$$O_{3(k)} \xrightarrow{\text{– không tự diễn biến}} O_{(k)} + O_{2(k)}$$

Một phản ứng tự diễn biến có thể xảy ra nhanh, vừa phải hay rất chậm. Chẳng hạn, phản ứng oxi hoá hidro bởi oxi là một phản ứng tự diễn biến nhưng nó chỉ xảy ra khi khơi mào hỗn hợp bằng tia lửa. Chỉ riêng sự có mặt của oxi cũng chưa đủ để oxi hoá hidro bởi vì hidro vẫn thường xuyên tiếp xúc với không khí mà ta không nhận thấy có phản ứng xảy ra, hay nói khác đi, phản ứng xảy ra với tốc độ cực kì chậm, chậm đến mức là trong một thời gian rất dài mà ta cũng không thể nhận ra.

Điều nói trên có nghĩa là có sự khác nhau giữa tốc độ phản ứng và sự tự diễn biến. Tốc độ của một phản ứng tự diễn biến sẽ được xét ở chương 3. Trong chương này, ta xét các yếu tố ảnh hưởng đến sự tự diễn biến của một phản ứng hoá học.

1.2. Hai yếu tố quy định sự tự diễn biến

1.2.1. Năng lượng

Như chương trên đã xét, các quan sát hàng ngày cho thấy các quá trình tự nhiên *tự diễn biến theo chiều giảm năng lượng* : Tay ta thả hòn bi, nó tự rơi xuống đất ; mưa, tuyết từ trên trời rơi xuống... Đối với các phản ứng hoá học cũng vậy : Khi có tia lửa, xăng cháy trong oxi tạo ra khí cacbonic và hơi nước :

$$\underset{\text{octan}}{2C_8H_{18(k)}} + 25O_{2(k)} \rightarrow 16CO_{2(k)} + 18H_2O_{(k)}$$

Phản ứng toả nhiệt mạnh.

2 mol octan và 25 mol oxi chứa nhiều năng lượng hơn 16 mol CO_2 và 18 mol nước ở 298 °C là .... kJ.

Năng lượng của hệ hoá học giảm từ trái qua phải.

Qua các ví dụ trên ta thấy, các quá trình tự diễn biến theo chiều từ trạng thái có năng lượng cao sang trạng thái có năng lượng thấp hơn, hay nói khác đi theo chiều mất năng lượng.

Cho đến cuối thế kỉ thứ 19, khái quát hoá các dữ kiện thực nghiệm về nhiệt của các phản ứng hoá học, người ta thấy rằng : Ở những điều kiện nhiệt độ không đổi, chỉ những phản ứng toả nhiệt (mất năng lượng), $\Delta H < 0$, mới có khả năng tự diễn biến ; còn những phản ứng thu nhiệt (nhận năng lượng), $\Delta H > 0$, chỉ có thể thực hiện được với điều kiện phải cung cấp năng lượng từ môi trường bên ngoài cho hệ.

Từ đó người ta cho rằng nhiệt của phản ứng là tiêu chuẩn đánh giá khả năng tự diễn biến của quá trình hoá học.

Bectolô (Berthelot), một nhà hoá học Pháp đã phát biểu nguyên lí sau : *Các phản ứng hoá học chỉ tự diễn biến theo chiều toả nhiệt* (nguyên lí Bectolô).

Trên thực tế, tuyệt đại đa số (quá 90%) các phản ứng hoá học tự diễn biến mà ta quan sát thấy hàng ngày là phản ứng toả nhiệt : sự đốt cháy nhiên liệu, các quá trình xảy ra trong cơ thể sống, sự thối rữa, mục nát v.v... Quá 95% các hợp chất vô cơ được tạo thành có kèm theo sự toả nhiệt.

https://tieulun.hopto.org

Tuy nhiên, xem xét kĩ thì thấy :

– Có một số phản ứng thu nhiệt mà vẫn tự diễn biến như sự phân huỷ N_2O_3 ở nhiệt độ phòng :

$$N_2O_3 \xrightarrow{\text{tự diễn biến}} NO_2 + NO \qquad \Delta H^o_{p.ư} = +40,58 \text{ kJ}$$

hay các phản ứng

$$N_2O_{5(r)} \xrightarrow{\text{tự diễn biến}} 2NO_{2(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \qquad \Delta H^o_{p.ư} = +109,5 \text{ kJ}$$

$$Ba(OH)_2.8H_2O_{(r)} + 2NH_4NO_{3(r)} \xrightarrow{\text{tự diễn biến}}$$

$$Ba^{2+}.aq + 2NO_3^-.aq + 2NH_3.aq + 10H_2O_{(l)}$$

$$\Delta H^o_{p.ư} = +62,3 \text{ kJ}.$$

– Dưới áp suất khí quyển, ở nhiệt độ phòng, nước tự bay hơi trong không khí khô :

$$H_2O_{(l)} \xrightarrow{\text{tự diễn biến}} H_2O_{(h)} \qquad \Delta H^o_{\text{bay hơi}} = +44 \text{ kJ ở nhiệt độ phòng.}$$

Trên thực tế, sự nóng chảy, sự bay hơi là những quá trình thu nhiệt nhưng lại tự diễn biến trong những điều kiện thông thường.

– Các tinh thể muối NH_4Cl, $NaNO_3$, NH_4NO_3... tự hoà tan trong nước làm dung dịch lạnh đi rõ rệt.

$$NH_4NO_3 \xrightarrow[H_2O]{\text{tự diễn biến}} NH_4^+.aq + NO_3^-.aq \qquad \Delta H^o_{\text{hoà tan}} = +25,7 \text{ kJ}$$

Như vậy không thể nói được rằng tất cả các quá trình tự diễn biến đều toả nhiệt. Hơn nữa ta cũng biết nhiều quá trình toả nhiệt ($\Delta H < 0$) mà không tự diễn biến như sự ngưng tụ hơi nước thành nước lỏng là một quá trình toả nhiệt nhưng không xảy ra ở điều kiện thường. Lại có những quá trình xảy ra mà không kèm theo một sự biến đổi năng lượng nào, ví dụ các khí trơ tự khuếch tán vào nhau ở nhiệt độ và áp suất không đổi.

Những điều trình bày trên cho thấy *năng lượng không phải là yếu tố duy nhất quy định sự tự diễn biến của quá trình*, do đó dấu của $\Delta H_{pư}$ không cho phép tiên đoán chiều của một phản ứng hoá học.

1.2.2. Sự mất trật tự

Ta thử quan sát xem các hiện tượng tự nhiên sau xảy ra theo chiều nào ?

– Ta đánh rơi một cái đĩa sứ xuống nền nhà : đĩa vỡ tan tành thành nhiều mảnh khác nhau.

Mở hộp bài tú lơ khơ mới mua, 52 cây bài được xếp theo một trình tự nhất định : 2, 3... 10J, Q, K, A ; lần lượt theo cơ, rô, nhép, pích. Cỗ bài được sắp xếp theo một trật tự rất cao. Nếu tung cỗ bài vào khoảng không hay đảo bài thì các cây bài được sắp xếp một cách ngẫu nhiên trở nên mất trật tự.

Chưa bao giờ ta thấy các mảnh sứ vỡ tự ghép lại với nhau để thành cái đĩa hay các cây bài tự sắp xếp để trở về trật tự ban đầu.

– Xét kĩ hơn các quá trình thu nhiệt tự diễn biến nêu trong phần I ta thấy : các chất tự biến đổi từ trạng thái trật tự sang trạng thái mất trật tự :

+ *Sự biến đổi pha* làm cho các tiểu phân từ chỗ được sắp xếp có trật tự cố định trong mạng tinh thể sang sự chuyển động hỗn loạn trong pha lỏng và càng hỗn loạn trong pha khí.

có trật tự hơn ⟶ kém trật tự

$$\text{Rắn} \xrightarrow{\text{nóng chảy}} \text{Lỏng} \xrightarrow{\text{bay hơi}} \text{Khí}$$

+ Sự hoà tan muối làm cho các tiểu phân trong tinh thể rắn và chất lỏng nguyên chất trở thành các ion khuếch tán trong dung dịch

có trật tự hơn ⟶ kém trật tự

$$\text{Tinh thể + chất lỏng} \xrightarrow{\text{hoà tan}} \text{các ion trong dung dịch}$$

+ Trong các phản ứng hoá học, một số ít mol tinh thể hay một số ít mol khí tạo ra nhiều mol khí hơn và các ion khuếch tán.

có trật tự hơn ⟶ kém trật tự

$$\text{Tinh thể + tinh thể} \xrightarrow{\text{phản ứng}} \text{khí + ion trong dung dịch}$$

Từ các ví dụ trên ta thấy các quá trình tự biến đổi đều diễn ra theo chiều từ trật tự trở thành mất trật tự, từ sự sắp xếp đều đặn trở thành hỗn loạn. Kết quả hiển nhiên là quá trình tự diễn biến theo chiều mất trật tự không kể quá trình đó phát nhiệt hay thu nhiệt.

Qua những điều trình bày trên ta thấy : *sự biến đổi theo chiều mất trật tự là một trong hai yếu tố quy định sự tự diễn biến của quá trình.*

Như vậy, muốn tiên đoán một quá trình có tự diễn biến hay không ta phải xét cả hai yếu tố : sự giảm năng lượng ($\Delta H < 0$) và sự mất trật tự của hệ.

Có khi hai yếu tố này tăng cường lẫn nhau (quá trình vừa giảm năng lượng vừa tăng độ mất trật tự). Có khi hai yếu tố này cản trở nhau (giảm năng lượng nhưng lại giảm độ mất trật tự hay ngược lại). Kết quả cuối cùng tuỳ thuộc vào độ lớn của hai yếu tố đó.

Ở chương I ta đã biết năng lượng được biểu thị bằng jun và cách tính sự biến đổi năng lượng của các quá trình.

Dưới đây ta sẽ xét cách biểu thị độ mất trật tự và sự biến đổi độ mất trật tự của các quá trình.

§2. ENTROPI THƯỚC ĐO ĐỘ MẤT TRẬT TỰ CỦA MỘT HỆ

2.1. Entropi và độ mất trật tự

Ta xem lại ví dụ về cỗ bài tú lơ khơ đã nói ở trên. Trong hộp bài mới mua chỉ có *1 cách sắp xếp* các cây bài theo một trình tự nhất định. Nhưng khi tung các cây bài vào

https://tieulun.hopto.org

không khí hay đảo bài thì cỗ bài trở nên mất trật tự : các cây bài được sắp xếp ngẫu nhiên và có tới 10^{68} khả năng sắp xếp (hay 10^{68} *cách sắp xếp*) khác nhau.

Trong các hệ hoá học và vật lí, sự tự diễn biến từ trạng thái trật tự sang trạng thái mất trật tự đều do cùng nguyên nhân : *Trạng thái mất trật tự có nhiều khả năng (nhiều cách sắp xếp) hơn trạng thái trật tự.*

Hàm entropi (kí hiệu là S) do nhà bác học Đức thế kỉ 19 là R. Claodiuyts (R. Clausius) đưa vào nhiệt động học được dùng làm thước đo độ mất trật tự của một hệ.

Giữa entropi (S) và số cách sắp xếp (ω) có mối liên hệ giản đơn biểu thị bằng công thức Bonman (Boltzmann)

$$S = k\ln\omega^{*}$$

– trong đó k là một hằng số cơ bản của tự nhiên gọi là *hằng số Bonman*.

$$k = \frac{R}{N^o}$$ R là hằng số khí R = 8,3145 J/k.mol; N^o là số Avogadro N = $6{,}0221.10^{23}$/mol.

$$k = 1{,}38.10^{-23}\ J/K$$

– ω biểu thị số khả năng (số cách thức) mà các nguyên tử, phân tử hay ion được sắp xếp ở một trạng thái đã cho (với tổng năng lượng không thay đổi).

Vì ω không có thứ nguyên nên entropi có đơn vị là Jun/độ (J/K).

Công thức trên cho biết, nếu chỉ có một số ít cách sắp xếp các tiểu phân của một chất hay nói khác đi, nếu chỉ có một số ít vị trí có thể phân bố các nguyên tử hay phân tử thì entropi của hệ sẽ nhỏ. Mặt khác, entropi của hệ sẽ lớn nếu có nhiều khả năng sắp xếp (ω >> 1) nghĩa là hệ có độ mất trật tự cao.

Ta trở lại ví dụ về cỗ bài đã nói ở trên.

Ban đầu chỉ có 1 cách sắp xếp $\omega = 1 \rightarrow S = k\ln 1 = 0$

Cứ tiếp tục đảo bài thì có tới 10^{68} cách sắp xếp :

$$\omega = 10^{68} \rightarrow S = k\ln 10^{68} = 15{,}64k$$

Dựa vào ý tưởng của Bonman ta thấy rằng :

Entropi thấp gắn với sự trật tự.

Entropi cao gắn với sự mất trật tự, sự ngẫu nhiên, sự hỗn loạn.

Entropi của hệ mất trật tự lớn hơn entropi của hệ có trật tự.

$$S_{\text{hệ mất trật tự}} > S_{\text{hệ trật tự}}$$

* Công thức trên được khắc trên mộ chí của Boltzmann (1844 – 1906) tại nghĩa trang thành Viên để ghi nhớ công ơn của ông, nhà toán học người Áo, tác giả của công thức trên mà khi còn sống, các nhà khoa học không thừa nhận ý tưởng đúng đắn đó của ông.

2.2. Entropi và nguyên lí thứ 3 của nhiệt động học

Ta biết rằng ở không độ tuyệt đối (°K), các nguyên tử, phân tử hay ion trong tinh thể của bất kì chất nào cũng đều có năng lượng cực tiểu do đó chỉ có 1 cách sắp xếp.

$$\omega = 1 \rightarrow S = k\ln 1 = 0$$

Entropi của một chất nguyên chất, có cấu tạo tinh thể hoàn hảo, ở không độ tuyệt đối có giá trị bằng không.

Mệnh đề trên là cách phát biểu nguyên lí thứ ba của nhiệt động học.

Nếu ta đun nóng tinh thể, tổng năng lượng của các tiểu phân tăng lên, các tiểu phân có các mức năng lượng khác nhau, do đó có nhiều cách sắp xếp hơn, do đó $\omega > 1 \Rightarrow \ln\omega > 1 \rightarrow S > 0$. Như vậy, entropi của một chất ở nhiệt độ khảo sát có *giá trị tuyệt đối* bằng sự tăng entropi nếu ta đun nóng chất đó từ 0 K đến nhiệt độ ta nghiên cứu.

Cần nhớ rằng, *không thể* xác định được giá trị tuyệt đối của entanpi(H) mà chỉ xác định được *sự biến đổi entanpi* (ΔH). Ngược lại *có thể xác định được giá trị tuyệt đối của entropi* của một chất ở bất kì nhiệt độ nào lớn hơn 0 K.

Cũng như đối với các đại lượng nhiệt động khác, ta thường so sánh giá trị *entropi của các chất ở điều kiện chuẩn* nghĩa là dưới áp suất 1atm đối với các khí, nồng độ 1M đối với các dung dịch ở nhiệt độ 298 K, và vì entropi phụ thuộc vào lượng chất nên ta quy entanpi về 1 mol chất tức là *mol entropi chuẩn*, kí hiệu là S^o với đơn vị là J/K.mol (thường ghi đơn giản là J/K).

Bảng các giá trị S^o của một số đơn chất, hợp chất và ion được xếp ở cuối sách. Sau đây là một vài ví dụ.

BẢNG 2.1. MỘT SỐ GIÁ TRỊ MOL ENTROPI CHUẨN Ở 298K.

Đơn chất hoặc hợp chất	Entropi S^o (J/K.mol)
C (graphit)	5,74
$CO_{2(k)}$	213,74
$Ca_{(r)}$	41,42
$CaCO_{3(r)}$	92,9
$O_{2(k)}$	205,14
$H_2O_{(l)}$	69,91
$H_2O_{(h)}$	188,82

Như vậy entropi là một tính chất của hệ, cũng tương tự như nhiệt độ, áp suất, nội năng, entanpi v.v...

Như ta đã biết, áp suất khí là do sự va chạm của các phân tử khí lên thành bình gây ra. Nhiệt độ là một tham số thể hiện động năng trung bình của các phân tử. Nội năng là động năng và thế năng của tất cả các nguyên tử, phân tử, electron, hạt nhân chứa trong hệ. Còn entropi là thước đo độ hỗn loạn của các phần tử chứa trong hệ.

https://tieulun.hopto.org

Cũng như nội năng, entanpi... sự biến đổi entropi của một hệ chỉ phụ thuộc vào các giá trị ở trạng thái đầu và cuối của quá trình

$$\Delta S_{hệ} = S_{cuối} - S_{đầu}$$

2.3. Tiên đoán sự biến đổi entropi đối với một số quá trình

1. Các quá trình chuyển pha

Quy tắc chung để xét sự biến đổi entropi của quá trình là sự mất trật tự trong hệ càng lớn thì entropi của hệ càng cao. Sau đây là một số ví dụ :

Quá trình nóng chảy, bay hơi, thăng hoa, phân li... đều kèm theo sự tăng entropi của chất khảo sát, tính trật tự của hệ giảm đi, tính mất trật tự tăng lên.

Nếu chất ở trạng thái tinh thể, các tiểu phân (nguyên tử, phân tử, ion) được phân bố một cách đều đặn, có trật tự trong mạng lưới tinh thể. Khi nóng chảy, chất chuyển sang trạng thái lỏng kém trật tự hơn. Sự bay hơi tiếp theo của chất lỏng càng làm tăng thêm tính hỗn loạn của hệ. Chẳng hạn ở nhiệt độ phòng, thể tích hơi nước lớn hơn thể tích cùng lượng nước lỏng là 50.000 lần.

Ví dụ : $S^o_{H_2O(l)} = 69{,}91$ J/mol.K

$S_{H_2O(h)} = 188{,}8$ J/mol.K

Như vậy, trong tất cả các quá trình chuyển pha kèm theo sự chuyển động mất trật tự của các phân tử, entropi của hệ đều tăng.

2. Sự thay đổi nhiệt độ

Sự tăng nhiệt độ của hệ khảo sát dẫn tới sự tăng cường chuyển động của các phân tử, làm xuất hiện nhiều hình thức chuyển động mới của các phân tử (chuyển động dao động, chuyển động quay...) làm tăng thể tích, làm giảm sự sắp xếp chặt chẽ... đều dẫn tới sự tăng entropi của hệ.

Trái lại, càng hạ thấp nhiệt độ của các chất thì các quá trình mô tả trên diễn ra ngược lại làm cho entropi của hệ giảm.

3. Sự thay đổi thể tích

Khi thể tích của một chất khí tăng, các phân tử có thể chiếm nhiều vị trí hơn, do đó có sự sắp xếp hỗn loạn (ngẫu nhiên) hơn là khi các phân tử ở gần nhau trong một thể tích nhỏ hơn.

Như vậy, sự giãn nở kèm theo sự tăng entropi ($\Delta S > 0$) ; ngược lại, khi bị nén, các phân tử bị giới hạn trong các vị trí của chúng, hệ có trật tự hơn, entropi nhỏ hơn ($\Delta S < 0$).

4. Khi trộn lẫn các chất mà không có phản ứng hoá học

a) Sự trộn lẫn các khí làm tăng entropi của hệ

Chẳng hạn ta có một hệ cô lập gồm hai chất khí không tác dụng với nhau (ví dụ Ar và He) ngăn cách nhau bởi một màng ngăn. Bỏ màng ngăn ra, các khí tự trộn lẫn vào nhau và sau một thời gian, cả agon và heli được phân bố đều trong toàn thể tích của hệ.

Các khí bị ngăn cách có trật tự hơn là sau khi bỏ màng ngăn : trong một thể tích lớn hơn, mỗi phân tử khí có thể chiếm nhiều vị trí hơn, có nhiều khả năng xoay hướng hơn, mất trật tự hơn, có entropi lớn hơn.

b) *Sự hoà tan các muối trong dung dịch làm tăng entropi của hệ (hình 2.1)*

Ví dụ hoà tan NH_4NO_3 trong nước

$$\Delta S^o = 108{,}7 \text{ J/K}$$

$$NH_4NO_{3(r)} \rightarrow NH_4^+.aq + NO_3^-.aq$$

$S^o = 151{,}1$ J/K $\quad$ $S^o = 259{,}8$ J/K

hoà tan muối NaCl trong nước

$$\Delta S^o = 43{,}1 \text{ J/k.mol}$$

$$NaCl_{(r)} \xrightarrow{H_2O} Na^+ aq + Cl^- aq$$

$S^o = 72{,}4$ J/K.mol $\quad$ $S^o = 115{,}5$ J/K.mol

5. Tăng số tiểu phân

quá trình phân li làm tăng entropi của hệ

$X_{2(k)} \rightarrow 2X_{khí}$ $\quad$ X = H, F, Cl, N...

Ví dụ :

a) $H_{2(k)} \rightarrow 2H_{(k)}$ $\quad$ $\Delta S^o = 98{,}0$ J/k.mol

b) $N_{2(k)} \rightarrow 2N_{(k)}$ $\quad$ $\Delta S^o = 114{,}9$ J/k.mol

c) $Cl_{2(k)} \rightarrow 2Cl_{(k)}$ $\quad$ $\Delta S^o = 107{,}2$ J/k.mol

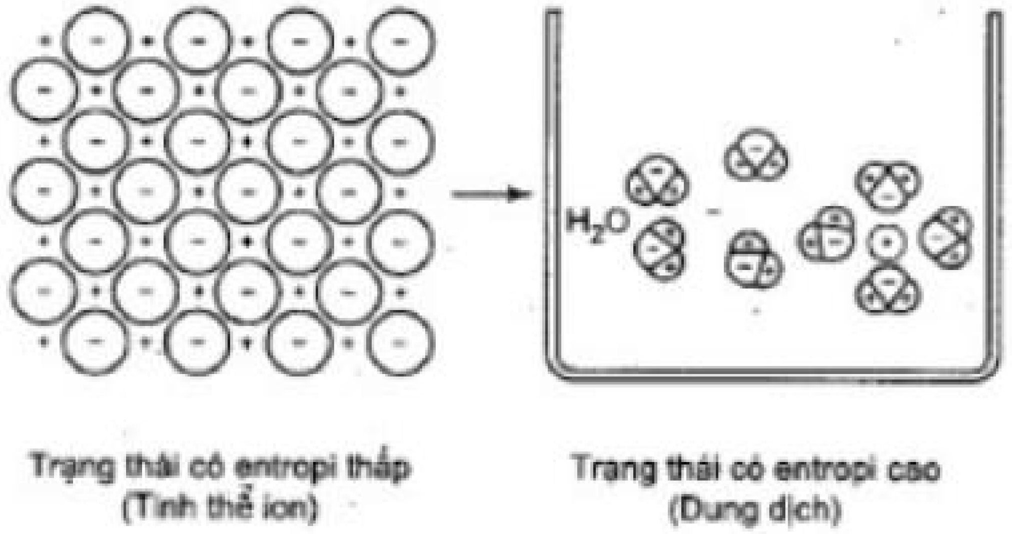
d) $I_{2(r)} \rightarrow 2I_{(k)}$ $\quad$ $\Delta S^o = 245{,}3$ J/k.mol

Trường hợp (d) gồm có sự biến đổi entropi của 2 quá trình : quá trình thăng hoa $I_{2(r)} \rightarrow I_{2(k)}$ và quá trình phân li $I_{2(k)} \rightarrow 2I_{(k)}$

6. Tăng số mol khí làm tăng entropi của hệ

$$\Delta S^o = 605{,}9 \text{ J/k.mol}$$

Ví dụ : $N_2H_{4(l)} + 2H_2O_{2(l)} \rightarrow N_{2(k)} + 4H_2O_{(h)}$



Hình 2.1. Khi một chất rắn ion hoà tan trong nước, entropi của chất tan tăng lên mạnh.

https://tieulun.hopto.org

7. Ảnh hưởng các kích thước nguyên tử và độ phức tạp của phân tử.

Nói chung, sự biến đổi entropi của các chất *cùng pha* tuỳ thuộc vào kích thước nguyên tử và độ phức tạp của phân tử.

– *Đối với các đơn chất* thuộc cùng một nhóm trong bảng tuần hoàn, entropi tăng từ trên xuống dưới theo chiều tăng của bán kính nguyên tử.

Ví dụ :	*Li*	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*
Bán kính nguyên tử : pm(10^{-12}m)	152	186	227	248	265
Khối lượng mol (g/mol) :	6,941	22,99	39,10	85,47	132,9
S^o (rắn) : (J/K.mol)	29,1	51,4	64,7	69,5	35,2

– Đối với các hợp chất tương tự trong một nhóm entropi cũng tăng từ trên xuống dưới

Ví dụ :	*HF*	*HCl*	*HBr*	*HI*
Khối lượng mol (g/mol)	20,01	30,46	80,91	127,9
S^o(khí) J/K.mol	173,7	186,9	198,6	206,3

– Đối với các hợp chất, entropi tăng theo độ phức tạp hoá học, tức là tăng theo số nguyên tử trong hợp chất ion cũng như hợp chất cộng hoá trị khi chúng cùng trạng thái vật lí.

Ví dụ :	*NaCl*	*$CaCl_2$*	*$AlCl_3$*	*P_4O_{10}*	*NO*	*NO_2*	*N_2O_4*
S^o(rắn) J/K.mol	72,1	105	167	229			
S^o(khí) J/ K.mol					211	240	304

Sự biến đổi entropi tuỳ thuộc vào các kiểu chuyển động khác nhau của các nguyên tử (hay ion) trong hợp chất, do đó có sự khác nhau về số cách phân bố năng lượng.

Chẳng hạn đối với 3 phân tử NO, NO_2 và N_2O_4 :

Phân tử hai nguyên tử NO chỉ có một cách dao động, phân tử NO_2 có nhiều cách hơn và phân tử N_2O_4 lại càng có nhiều cách dao động hơn nữa.

Như vậy, khi số nguyên tử tăng lên, phân tử có thể phân bố năng lượng dao động theo nhiều cách hơn, do đó có entropi lớn hơn.

2.4. Xác định sự biến đổi entropi (ΔS) đối với các quá trình chuyển pha thuận nghịch

Rắn ⇌ Lỏng ; Lỏng ⇌ Hơi ...

Đối với các quá trình thuận nghịch trên, ở nhiệt độ không đổi, sự biến đổi entropi (ΔS) được tính theo công thức :

$$\Delta S = \frac{\text{Nhiệt chuyển đổi}}{\text{Nhiệt độ ở đó xảy ra sự biến đổi}} = \frac{q}{T} \text{ ở T const}$$

– Nếu nhiệt cung cấp cho hệ thì q > 0.

Nếu nhiệt thoát ra khỏi hệ thì q < 0.

– Nhiệt độ ở đây tính theo thang nhiệt độ tuyệt đối.

Ví dụ : Entanpi nóng chảy của nước đá là 6,02 kJ/mol ở 0^oC. Tính sự biến đổi entropi đối với sự nóng chảy của nước đá ở 0^oC và sự biến đổi entropi đối với sự đông băng của nước thành nước đá 0^oC ?

Giải

a) Quá trình biến đổi từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng là quá trình *thu nhiệt*, vậy entanpi nóng chảy là một đại lượng dương. Vì đơn vị entropi là J/K.mol nên ta chuyển $\Delta H_{\text{nóng chảy}}$ sang đơn vị Jun rồi chia cho nhiệt độ tuyệt đối ở đó xảy ra quá trình nóng chảy.

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{nóng chảy}}}{T} = \frac{6,02 \times 10^3 \text{ J/mol}}{273\text{K}} = 22,0 \text{ J/K.mol}$$

Sự biến đổi entropi ΔS = +22,0 J/K.mol có trị số dương, phù hợp với dự đoán ở mục 2.2.3, quá trình *làm tăng độ mất trật tự* của hệ.

b) Quá trình đông đặc là quá trình *phát nhiệt*, vậy $\Delta H_{\text{đông đặc}} = -6,02$ kJ/mol.

Vậy : $$\Delta S = \frac{-\Delta H_{\text{đông đặc}}}{T} = \frac{-6,02 \times 10^3 \text{ J/mol}}{273\text{K}} = -22,0 \text{ J/K.mol.}$$

Sự biến đổi entropi ở đây có trị số âm, điều đó phản ánh sự *giảm độ mất trật tự* của hệ do có sự tạo thành liên kết giữa các phân tử, làm cho các phân tử nước trong tinh thể nước đá được sắp xếp trật tự hơn trong nước lỏng.

2.5. Xác định sự biến đổi entropi đối với các phản ứng hoá học ($\Delta S^o_{p.ứ}$)

Theo định luật Hess thì sự biến đổi entropi đối với một phản ứng hoá học được tính theo công thức sau :

$$\Delta S^o_{p.ứ} = \sum mS^o_{(\text{sản phẩm})} - \sum nS^o_{(\text{chất tham gia phản ứng})}$$

trong đó m và n lần lượt là số mol của các chất sản phẩm và các chất tham gia phản ứng.

Công thức trên cũng tương tự như công thức tính sự biến đổi của entropi – của các phản ứng hoá học dựa vào ΔH^o tạo thành các chất.

$$\Delta S^o_{p.ứ} = \sum m\Delta H^o_{tt\ (\text{sản phẩm})} - \sum n\Delta H^o_{tt\ (\text{chất tham gia phản ứng})}$$

Ví dụ 1 : Tính sự biến đổi entropi của phản ứng tạo thành NO_2 ở t = 25^oC

Giải. Phản ứng tạo thành NO_2 từ các đơn chất :

$$\frac{1}{2}N_{2(k)} + O_{2(k)} \rightarrow NO_{2(k)}$$

$$\Delta S^o_{pư} = S^o_{NO_2} - \left(\frac{1}{2}S^o_{N_2} + S^o_{O_2}\right)$$

https://tieulun.hopto.org

Tra bảng để lấy trị số entropi của các chất ở 25 °C (298 K)

$$\Delta S^o_{p.ứ} = (1mol\ NO_2)(240,1\ J/K.mol)$$

$$-\left[\left(\frac{1}{2}mol\ N_2\right)(191,6\ J/K.mol) + (1mol\ O_2)205,1\ J/K.mol\right]$$

$$= -60,8\ J/K.$$

Nhận xét : Dấu của entropi tạo thành NO_2 là âm vì ban đầu có $1\frac{1}{2}$ mol chất khí tham gia phản ứng mà chỉ tạo thành 1 mol sản phẩm khí, do đó thể tích khí giảm đi, entropi giảm.

Ví dụ 2 :

Tính sự biến đổi entropi trong phản ứng nung vôi :

$$CaCO_{3(r)} \rightarrow CaO_{(r)} + CO_{2(k)}$$

Giải :
$$\Delta S^o_{pứ} = S^o_{CaO} + S^o_{CO_2} - S^o_{CaCO_3}$$

$$S^o\ (J/K)\quad 39,75 + 213,74 - 92,9$$

$$\Delta S^o_{p.ứ} = 253,49\ J/K - 92,9\ J/K = 160,59\ J/K.$$

Nhận xét : Trong phản ứng này entropi tăng mạnh bởi vì thể tích 1 mol khí CO_2 được tạo ra lớn hơn nhiều lần sự thay đổi thể tích không đáng kể khi chuyển từ $CaCO_{3(r)}$ sang $CaO_{(r)}$.

Ví dụ 3 :

Tính sự biến đổi entropi $\Delta S^o_{p.ứ}$ của phản ứng.

$$3Fe_2O_{3(r)} + CO_{(k)} \rightarrow 2Fe_3O_{4(r)} + CO_{2(r)}$$

Giải

Trong hai ví dụ 1 và 2, ta có thể dự đoán được sự tăng hay giảm entropi dựa vào sự tăng hay giảm số mol khí tạo thành (do đó có sự thay đổi lớn về thể tích các khí).

Trong phản ứng trên, sự thay đổi thể tích là không đáng kể nên không thể dự đoán được sự tăng hay giảm entropi – Chỉ có qua các dữ kiện thực nghiệm (tra các bảng số) mới cho phép rút ra kết luận đúng đắn.

$$\Delta S^o_{pứ} = 2S^o_{Fe_3O_4} + S^o_{CO_2} - \left(3S^o_{Fe_2O_3} + S^o_{CO}\right)$$

$$\Delta S^o\ (K/J) = 2 \times 146,4 + 213,74 - (3 \times 87,40 + 197,67)$$

$$\Delta S^o_{p.ứ} = 506,54 - 459,87 = +46,67\ J/K$$

Trong phản ứng này có sự tăng entropi : $\Delta S^o_{p.ứ} > 0$.

Có thể giải thích là do thành phần các chất tạo thành (Fe_3O_4, CO_2) phức tạp hơn thành phần các chất tham gia phản ứng tương ứng (Fe_2O_3, CO) nên có nhiều khả năng sắp xếp hơn, mất trật tự hơn.

§3. ENTROPI LÀ NGUYÊN LÍ THỨ HAI CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

– Có nhiều cách phát biểu nguyên lí thứ hai của nhiệt động học (hơn 20 cách). Sau đây là một :

Mọi quá trình tự diễn biến đều xảy ra theo chiều tăng entropi của hệ khảo sát và môi trường (tăng entropi của vũ trụ).

(hay nói khác đi, theo chiều tăng độ mất trật tự của vũ trụ)

$$\Delta S_{hệ} + \Delta S_{mtr} = \Delta S_{vũ\ trụ}$$

Nếu $\Delta S_{vũ\ trụ} > 0$, phản ứng tự diễn biến.

Nếu $\Delta S_{vũ\ trụ} < 0$, phản ứng không tự diễn biến.

Dựa vào nguyên lí hai, ta có thể dự đoán một phản ứng hoá học có khả năng tự diễn biến hay không.

Xét phản ứng giữa khí H_2 và O_2 tạo ra nước

$$2H_{2(k)} + O_{2(k)} \rightarrow 2H_2O_{(h)}$$

Đó là một phản ứng mà ta đã biết rất rõ là có khả năng tự diễn biến.

Ta hình dung các chất tham gia phản ứng đựng trong một bình cầu : đó là hệ khảo sát, phần còn lại của vũ trụ bao quanh bình cầu là môi trường. Khi có tia lửa, phản ứng diễn ra rất nhanh.

Sự biến đổi entropi của phản ứng là :

$$\Delta S^o_{hệ} = 2S^o\left[H_2O_{(h)}\right] - \left\{2S^o\left[H_{2(k)}\right] + S^o\left[O_{2(k)}\right]\right\}$$

$$= 2\ mol\ (188,8\ J/K.mol) - \{(2\ mol)(130,7\ J/K.mol) + (1\ mol)(205,1\ J/K.mol)\}$$

$$= -88,9\ J/K$$

Như vậy, entropi giảm rõ rệt vì tạo ra số mol khí ít hơn số mol khí của các chất tham gia phản ứng.

Muốn khẳng định là phản ứng tự diễn biến ta cần xét sự biến đổi entropi của môi trường ΔS_{mtr}, mà $\Delta S_{mtr} = \frac{q_{mtr}}{T}$

q_{mtr} là lượng nhiệt trao đổi trong quá trình phản ứng. Muốn tính q_{mtr} ta cần tính ΔH^o của phản ứng tức là $\Delta H^o_{hệ}$.

$$\Delta H^o_{hệ} = 2\Delta H^o_{tt}(H_2O) - \left[2\Delta H^o_{tt}(H_2) + \Delta H^o_{tt}(O_2)\right]$$

https://tieulun.hopto.org

Vì $\Delta H^o_{\text{tạo thành}}$ các đơn chất bằng không nên

$$\Delta H^o_{\text{hệ}} = 2\Delta H^o_{tt}(H_2O)$$
$$= 2\text{mol}\,(-241{,}8\ \text{kJ/mol}) = -483{,}6\ \text{kJ}.$$

$\Delta H^o_{\text{hệ}}$ có trị số âm, phản ứng phát nhiệt và nhiệt truyền từ hệ ra môi trường. Theo nguyên lí bảo toàn năng lượng (nguyên lí 1) thì $\Delta H^o_{\text{hệ}} = -\Delta H^o_{\text{mtr}}$. Vì $\Delta H^o_{\text{hệ}} < 0$ $\rightarrow \Delta H^o_{\text{mtr}} > 0$ và bằng + 483,6 kJ. Như vậy :

$$\Delta S^o_{\text{mtr}} = \frac{q_{\text{mtr}}}{T} = \frac{\Delta H^o_{\text{mtr}}}{T} = \frac{+483{,}6 \times 10^3\ \text{J}}{298\text{K}} = 1620\ \text{J/K}$$

Ta xét $\Delta S^o_{\text{vũ trụ}}$

$$\Delta S^o_{\text{vũ trụ}} = \Delta S^o_{\text{hệ}} + \Delta S^o_{\text{mtr}} = -88{,}9\ \text{J/K} + 1620\ \text{J/K} = 1530\ \text{J/K}.$$

Như vậy, ngay cả khi entropi của hệ giảm nhưng vì entropi của môi trường tăng đủ mạnh để làm cho entropi của vũ trụ tăng $\left(\Delta S^o_{\text{vũ trụ}} > 0\right)$ thì phản ứng giữa H_2 và O_2 vẫn có khả năng tự diễn biến.

Ví dụ : Xét xem phản ứng tổng hợp NH_3 có tự diễn biến ở 25°C không ?

Giải : Muốn xét xem phản ứng có tự diễn biến hay không, ta cần xem xét $\Delta S^o_{\text{vũ trụ}}$

$$N_{2(k)} + 3H_{2(k)} \rightarrow 2NH_{3(k)}$$

• *Tính* $\Delta S^o_{\text{hệ}} = \Delta S^o_{\text{p.ứ}} = 2S^o_{NH_3} - \left(S^o_{N_2} + 3S^o_{H_2}\right)$

$$= 2 \times 192 - 191 - 3 \times 130$$
$$= -197\ (\text{J/K})$$

• Tính ΔS^o_{mtr}

$$\Delta S^o_{\text{mtr}} = \frac{\Delta H^o_{\text{mtr}}}{T} \qquad \Delta H^o_{\text{mtr}} = -\Delta H^o_{\text{hệ}}$$

$$\Delta H^o_{\text{hệ}} = \Delta H^o_{\text{pứ}}$$
$$= 2\Delta H^o_{\text{tạo thành } NH_3} - \left(\underbrace{\Delta H^o_{tt(N_2)}}_{=0} + \underbrace{3\Delta H^o_{tt(H_2)}}_{=0}\right)$$
$$= 2\text{mol}(-45{,}9\ \text{kJ/mol})$$
$$= -91{,}8\ \text{kJ} = -91800\ \text{J}$$

$$\Delta S^o_{\text{mtr}} = -\frac{\Delta H^o_{\text{hệ}}}{T} = \frac{91800\ \text{J}}{298\ \text{K}} = 308\ \text{J/K}$$

• *Tính* $\Delta S^o_{\text{vũ trụ}}$

$$\Delta S^o_{\text{vũ trụ}} = \Delta S^o_{\text{hệ}} + \Delta S^o_{\text{mtr}} = -197\ \text{J/K} + 308\ \text{J/K} = 111\ \text{J/K}$$

$\Delta S^o_{\text{vũ trụ}} > 0$, vậy phản ứng tự diễn biến ở 298 K.

§4. NĂNG LƯỢNG TỰ DO GIBBS (JIP) VÀ CHIỀU DIỄN BIẾN CỦA QUÁ TRÌNH

4.1. Năng lượng tự do Gibbs

Như trên đã nêu :

$$\Delta S_{\text{hệ}} + \Delta S_{\text{mtr}} = \Delta S_{\text{vũ trụ}} \qquad (1)$$

$$\Delta S_{\text{mtr}} = \frac{\Delta H_{\text{mtr}}}{T} = -\frac{\Delta H_{\text{hệ}}}{T} \qquad (2)$$

Như vậy : $$\Delta S_{\text{hệ}} + \frac{-\Delta H_{\text{hệ}}}{T} = \Delta S_{\text{vũ trụ}} \qquad (3)$$

Nhân phương trình trên với T. Ta có

$$T\Delta S_{\text{hệ}} + \left(-\Delta H_{\text{hệ}}\right) = T\Delta S_{\text{vũ trụ}} \qquad (4)$$

hay $$\Delta H_{\text{hệ}} - T\Delta S_{\text{hệ}} = -T\Delta S_{\text{vũ trụ}} \qquad (5)$$

Gọi $$\Delta H_{\text{hệ}} - T\Delta S_{\text{hệ}} = \Delta G_{\text{hệ}} \qquad (6)$$

ta có $$\Delta G_{\text{hệ}} = \Delta H_{\text{hệ}} - T\Delta S_{\text{hệ}} \qquad (7)$$

hay đơn giản hơn : $\boxed{\Delta G = \Delta H - T\Delta S}$

Cần chú ý là trong phương trình chỉ gồm các tính chất của hệ khảo sát. Phương trình trên được gọi là phương trình năng lượng tự do Gibbs (hay đơn giản hơn là *phương trình năng lượng tự do*).

Phương trình năng lượng tự do do giáo sư toán lí người Mĩ là W. Gibbs (1838 – 1903) thiết lập và *là một trong những phương trình quan trọng nhất trong hoá học.*

Trong phương trình trên ΔG có đơn vị năng lượng vì cả hai số hạng ΔH và TΔS đều là những số hạng năng lượng (TΔS = K × J/K.mol = J/mol).

4.2. Năng lượng tự do và chiều diễn biến của quá trình

Tổ hợp hai phương trình (5) và (6) ta có

$$\Delta G_{\text{hệ}} = -T\Delta S_{\text{vũ trụ}}$$

Theo nguyên lí 2 thì đối với các quá trình tự diễn biến, entropi của vũ trụ tăng ($\Delta S_{\text{vũ trụ}} > 0$), nhiệt độ tuyệt đối T bao giờ cũng dương (T > 0) do đó, $\Delta G_{\text{hệ}}$ *phải giảm trong các quá trình tự diễn biến (ΔG < 0)*

$$\boxed{\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0}$$

https://tieulun.hopto.org

Hàm năng lượng tự do ΔG được ứng dụng rất rộng rãi để xét chiều diễn biến của quá trình bởi vì trong đó đồng thời có chú ý đến cả sự biến đổi năng lượng (ΔH) và sự biến đổi entropi (ΔS) của hệ khảo sát. Ở đây, ta thấy phản ánh cả hai khuynh hướng tự diễn biến đối với mọi quá trình xảy ra trong tự nhiên nói chung. Cũng như đối với các phản ứng hoá học nói riêng (mà ta đã đề cập trong mục 2.1.2).

– *Khuynh hướng tiến tới trạng thái năng lượng thấp nhất* (cũng gọi là nguyên lí thế năng lượng cực tiểu).

Trị số ΔH phản ánh chủ yếu khuynh hướng *kết hợp* các tiểu phân thành một thành một tổ hợp lớn hơn, tức là khả năng tập hợp lại, do đó mà tiến tới trạng thái năng lượng thấp hơn, làm giảm năng lượng của hệ.

– *Khuynh hướng tiến tới trạng thái mất trật tự lớn nhất.*

Trị số ΔS phản ánh khuynh hướng ngược lại : phá vỡ sự tập hợp *(phân li)*, tiến tới sự phân bố mất trật tự các tiểu phân của hệ, làm tăng entropi của hệ.

Hai khuynh hướng đối lập nhau đó luôn luôn đấu tranh với nhau và khi chúng bằng nhau nghĩa là hai yếu tố ΔH và $T\Delta S$ bù trừ nhau thì hệ ở trạng thái cân bằng.

Bản chất của các chất tham gia phản ứng cũng như những điều kiện diễn biến của các quá trình hoá học (nhiệt độ, áp suất, tỉ lệ các chất phản ứng v.v...) có ảnh hưởng khác nhau đến hai khuynh hướng trái ngược nhau đó, làm thay đổi dấu và độ lớn của ΔG, làm thay đổi chiều của các quá trình hóa học, do đó :

Dấu của ΔG xác định chiều của các quá trình

– Nếu $\Delta G < 0$ quá trình tự diễn biến theo chiều thuận nghĩa là chiều ta viết phản ứng.

– Nếu $\Delta G > 0$ quá trình tự diễn biến theo chiều ngược lại.

– Nếu $\Delta G = 0$ quá trình ở trạng thái cân bằng.

Với hàm ΔG, ta có thể tiên đoán được một phản ứng có khả năng tự diễn biến hay không từ các giá trị $\Delta H_{hệ}$, $\Delta S_{hệ}$ (tức $\Delta G_{hệ}$) mà không cần xét đến ΔS_{mtr}.

Từ phương trình $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ta thấy :

1 – Nếu trong quá trình xảy ra mà $\Delta S_{p.ứ} = 0$ (entropi không đổi) thì ΔG chỉ phụ thuộc vào ΔH. $\Delta H < 0 \rightarrow \Delta G < 0$, phản ứng sẽ tự diễn biến theo chiều phát nhiệt.

Trên thực tế, ở nhiệt độ thấp và nhiệt độ không cao lắm, sự biến đổi entropi của các phản ứng hoá học thường không lớn, trị số $T\Delta S$ thường nhỏ cho nên dấu của ΔH cũng là dấu của ΔG.

Vì vậy *ở nhiệt độ thấp và vừa phải, phản ứng tự diễn biến theo chiều phát nhiệt ($\Delta H < 0 \rightarrow \Delta G < 0$)*

Ở đây có thể dựa vào nhiệt của phản ứng ($\Delta H_{p.ứ}$) để dự đoán chiều của phản ứng. Điều này có ý nghĩa quan trọng ở chỗ việc xác định $\Delta H_{p.ứ}$ đơn giản hơn việc xác định $\Delta G_{p.ứ}$ rất nhiều.

2 – Nếu trong quá trình xảy ra mà $\Delta H_{p.ứ} = 0$ (entropi không đổi) thì hệ chỉ có thể tự diễn biến sang trạng thái entropi lớn hơn vì $\Delta S > 0 \rightarrow \Delta G < 0$.

Thông thường các phản ứng hoá học xảy ra thường kèm theo cả sự biến đổi entanpi và entropi.

3 – *Nếu $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$*, phản ứng toả nhiệt và tăng độ mất trật tự.

Trong trường hợp này luôn luôn có $\Delta G < 0$. Điều đó có nghĩa là các *phản ứng toả nhiệt và tăng entropi có khả năng tự diễn biến ở mọi nhiệt độ.*

Ví dụ :

	ΔH *(kJ/mol)*	ΔS *(J/K.mol)*
$2H_2O_{2(l)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(k)}$	–196	+126
$H_{2(k)} + Br_{2(l)} \rightarrow 2HBr_{(k)}$	–72,8	+114

4 – *Nếu $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$*, phản ứng thu nhiệt và tăng độ trật tự.

Trong trường hợp này luôn luôn có $\Delta G > 0$. Điều đó có nghĩa là *các phản ứng thu nhiệt lại kèm theo sự giảm entropi không có khả năng xảy ra theo chiều thuận ở bất cứ nhiệt độ nào.*

Ví dụ :

	ΔH	ΔS
$2H_2O_{(l)} + O_{2(l)} \rightarrow 2H_2O_{2(l)}$	+196	–126
$3O_{2(k)} \rightarrow 2O_{3(k)}$	+ 285	–137

5 – *Nếu $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ hay $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$*

Dấu của ΔG phụ thuộc vào quan hệ của các số hạng ΔH và $T\Delta S$ và phản ứng chỉ có khả năng tự diễn biến theo chiều làm giảm năng lượng tự do $\Delta G < 0$.

Ví dụ :

	ΔH	ΔS
$NH_{3(k)} + HCl_{(k)} \rightarrow NH_4Cl_{(r)}$	–176	–285
$2H_2S_{(k)} + SO_{2(k)} \rightarrow 3S_{(r)} + 2H_2O_{(l)}$	–233	– 424
$NH_4Cl_{(r)} \rightarrow NH_{3(k)} + HCl_{(k)}$	+176	+285
$CCl_{4(l)} \rightarrow C_{(graphit)} + 2Cl_{2(k)}$	+136	+235

Phần trên ta đã nêu ΔG là tiêu chuẩn đối với sự tự diễn biến của quá trình. Có điều cần lưu ý là khi ($\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$) phản ứng có khả năng tự diễn biến ở mọi nhiệt độ, nhưng điều đó không có nghĩa là ở mọi nhiệt độ, phản ứng đều diễn ra đủ nhanh để có thể sử dụng được.

4.3. Sự biến đổi ΔG đối với các phản ứng hoá học

Các trị số ΔH, ΔS và do đó cả ΔG phụ thuộc nhiều vào nồng độ các chất tác dụng. Để tiện so sánh các phản ứng, người ta quy ước chọn trạng thái chuẩn ở đó nồng độ hay

https://tieulun.hopto.org

áp suất riêng phần của tất cả các chất trong hệ bằng đơn vị (1 mol/l, 1 atm), nhiệt độ thường được chọn là 298K (25°C). Khi đó người ta nói rằng quá trình diễn ra ở điều kiện chuẩn và ứng dụng những điều kiện đó là *Sự biến đổi năng lượng tự do chuẩn và kí hiệu là* ΔG^o.

$$\boxed{\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \text{ ở T, P const}}$$

Ví dụ 1

Khi nướng thuỷ ngân sunfua trong môi trường không khí hạn chế thì thu được thuỷ ngân kim loại và khí SO_2.

Thử xét xem phản ứng đó có khả năng tự diễn biến ở khoảng nhiệt độ nào ?

Giải

$$HgS_{(r)} + O_{2(k)} \rightarrow Hg_{(l)} + SO_{2(k)}$$

$$\Delta G^o_{p.ứ} = \Delta H^o_{p.ứ} - T\Delta S^o_{p.ứ}$$

Tra bảng để có các trị số ΔH^o_{tt} và S^o của các chất.

$$\Delta H^o_{p.ứ} = \Delta H^o_{tt}(Hg_{(l)}) + \Delta H^o_{tt}(SO_{2(k)}) - \left[\Delta H^o_{tt}(HgS_{(r)}) + \Delta H^o_{tt}(O_{2(k)})\right]$$

$$= 0 - 296,8 + 58,2 - 0$$

$$= -238,6 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^o_{p.ứ} = S^o(Hg_{(l)}) + S^o(SO_{2(k)}) - \left[S^o(HgS_{(r)}) + S^o(O_{2(k)})\right]$$

$$= [76,02 + 248,1] - 82,4 - 205,0$$

$$= +36,7 \text{ J/K}$$

Từ kết quả tính toán ta thấy $\Delta H^o_{p.ứ} < 0, \Delta S^o_{p.ứ} > 0$. Vậy phản ứng có khả năng tự diễn biến ở mọi nhiệt độ. (Tuy nhiên chỉ có thể thu được Hg từ HgS ở nhiệt độ cao.)

Ví dụ 2

Xét xem phản ứng tạo thành metan có khả năng xảy ra ở 298 K không ?

Giải :

$$C_{graphit} + 2H_{2(k)} \rightarrow CH_{4(k)}$$

$$\Delta G^o_{p.ứ} = \Delta H^o_{p.ứ} - T\Delta S^o_{p.ứ}$$

Tra bảng để có các giá trị ΔH^o_{tt} và S^o của các chất.

$$\Delta H^o_{p.ứ} = \Delta H^o_{tt}(CH_4) - \left[\Delta H^o_{tt}(C_{gr}) + 2\Delta H^o_{tt}(H_2)\right]$$

$$= -74,81 \text{ kJ} - [0 + 0]$$

$$= -74,81 \text{ kJ hay } -74,81 \times 10^3 \text{J}$$

$$\Delta S^o_{p.ứ} = S^o_{(CH_4)} - \left[S^o_{C(graphit)} + 2S^o_{(H_2)}\right]$$

$$= 186,3 - [5,74 + 2 \times 130,7]$$

$$= -80,8 \text{ J/K}.$$

$$\Delta G^o_{p.ứ} = \Delta H^o_{p.ứ} - T\Delta S^o_{p.ứ}$$

$$= -74,81 \times 10^3 \text{ J} - 298 \text{ K} \times (-80,8 \text{ J/K})$$

$$= -50,7 \times 10^3 \text{J}$$

$\Delta G^o_{p.ứ} < 0$, vậy phản ứng tạo thành CH_4 có khả năng tự diễn biến ở 298K.

Năng lượng tự do tạo thành một hợp chất (ΔG_{tt}) là sự biến đổi năng lượng tự do của phản ứng tạo thành một mol chất đó từ những đơn chất bền.

Năng lượng tự do tạo thành một hợp chất ở điều kiện chuẩn được kí hiệu là ΔG^o_{tt}.

Trong ví dụ 2 vừa nêu trên, năng lượng tự do tạo thành ở điều kiện chuẩn của metan (CH_4) là : $\Delta G^o_{tt}(CH_4) = -50,7$ kJ/mol.

Năng lượng tự do tạo thành một đơn chất được quy ước coi bằng không.

Bảng (2-2) sau đây nêu một số ví dụ về *năng lượng tự do tạo thành ở điều kiện chuẩn của một số chất ở 298K**.

BẢNG 2.2

Đơn chất hay hợp chất	ΔG^o_{tt} kJ/mol
$H_{2(k)}$	0
$O_{2(k)}$	0
$N_{2(k)}$	0
$C_{graphit}$	0
$C_{kim\ cương}$	2,90
$CO_{(k)}$	– 137,2
$CO_{2(k)}$	– 394,4
$CH_{4(k)}$	– 50,72
$H_2O_{(h)}$	– 228,57
$H_2O_{(l)}$	– 237,13
$NH_{3(k)}$	– 16,45

* Bảng đầy đủ xếp ở cuối chương

https://tieulun.hopto.org

Có thể xác định sự biến đổi năng lượng tự do của một phản ứng hoá học khi biết sự biến đổi năng lượng tự do tạo thành của các chất phản ứng (Tương tự như cách tính $\Delta H^o_{p.ư}$)

$$\Delta G^o_{p.ư} = \sum m\Delta G^o_{tt\,(sản\ phẩm)} - \sum n\Delta G^o_{tt\,(chất\ tham\ gia\ phản\ ứng)}$$

trong đó m và n lần lượt là số mol các chất sản phẩm và số mol các chất tham gia phản ứng.

Ví dụ 1

Tính sự biến đổi $\Delta G^o_{p.ư}$ của phản ứng đốt cháy cacbon.

Giải. $C_{(gr)} + O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)}$

	$C_{(gr)}$	$O_{2(k)}$	$CO_{2(k)}$
ΔG^o_{tt} (kJ/mol)	0	0	–394,4

$$\Delta G^o_{p.ư} = \Delta G^o_{tt}(CO_2) - \left[\Delta G^o_{tt}(C_{gr}) + \Delta G^o_{tt}(O_{2(k)})\right]$$

$$= -394,4 - 0 - 0.$$

$\Delta G^o_{p.ư} < 0 \rightarrow$ phản ứng có khả năng tự diễn biến ở điều kiện chuẩn.

Ví dụ 2

a) Dựa vào ΔG^o_{tt} của các chất, hãy tính $\Delta G^o_{p.ư}$ tạo thành $CaCO_{3(r)}$ từ $CaO_{(r)}$ và $CO_{2(k)}$?

b) Phản ứng nhiệt phân huỷ $CaCO_3$ có xảy ra ở điều kiện chuẩn không ?

Giải. a) $CaO_{(r)} + CO_{2(k)} \rightarrow CaCO_{3(r)}$

	$CaO_{(r)}$	$CO_{2(k)}$	$CaCO_{3(r)}$
ΔG^o_{tt} (kJ/mol)	604,03	394,36	–1128,79

$$\Delta G^o_{p.ư} = \Delta G^o_{tt}(CaCO_{3(r)}) - \left[\Delta G^o_{tt}(CaO_{(r)}) + \Delta G^o_{tt}(CO_{2(k)})\right]$$

$$= -1128,79 - 604,03 - 394,36$$

$$= -130,40 \text{ kJ}.$$

Phản ứng kết hợp giữa CO_2 và CaO có khả năng tự diễn biến ở đktc.

b) $CaCO_{3(r)} \rightarrow CaO_{(r)} + CO_{2(k)}$

$\Delta G^o_{p.ư}$ phân huỷ $CaCO_3 = -\Delta G^o_{p.ư}$ tạo thành $CaCO_3$

$= +130,50$ kJ

Phản ứng phân huỷ $CaCO_3$ không có khả năng tự diễn biến ở điều kiện chuẩn.

Từ những điều vừa trình bày trên ta thấy có hai cách tính $\Delta G^o_{p.ư}$.

a) Tính $\Delta G^o_{p.ư}$ khi biết ΔG^o_{tt} các chất trong phản ứng.

b) Tính $\Delta G^o_{p.ư}$ khi biết ΔH^o_{tt} và S^o của các chất.

Trong đó cách thứ hai (b) thường được dùng nhiều hơn.

4.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến chiều tự diễn biến của quá trình

Trong biểu thức $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, khi ΔH và ΔS cùng dấu ($\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ hoặc $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$) thì nhiệt độ T có ảnh hưởng lớn tới dấu của ΔG, do đó ảnh hưởng lớn tới chiều tự diễn biến của quá trình.

Ví dụ 1

Cho phản ứng

$$2SO_{2(k)} + O_{2(k)} \rightarrow 2SO_{3(k)}$$

Ở 298K, $\Delta H^o_{p.ư} = -198,4$ kJ và $\Delta S^o_{p.ư} = -187,9$ J/K

a) Hỏi ở 25°C, phản ứng trên có tự diễn biến không ? $\Delta G^o_{p.ư}$ sẽ thay đổi như thế nào khi tăng nhiệt độ ?

b) Coi ΔH^o và ΔS^o* không thay đổi theo nhiệt độ, vậy ở 900°C phản ứng trên có tự diễn biến không ?

Giải. $\Delta G^o_{p.ư} = \Delta H^o_{p.ư} - T\Delta S^o_{p.ư}$ (T = 273 + 25 = 298 K)

a) *Ở 25 °C* $\Delta G^o_{p.ư} = -198,4 \times 10^3 \text{ J} - 298\text{K}(-187,9 \text{ J/K})$

$= -141,6$ kJ

$\Delta G^o_{298} < 0 \rightarrow$ *phản ứng trên tự diễn biến ở 298K* : hỗn hợp $SO_{2(k)}$ và $O_{2(k)}$ ở trạng thái chuẩn (1atm) sẽ kết hợp với nhau tạo ra $SO_{3(k)}$.

Vì $\Delta S^o < 0$ nên số hạng $-T\Delta S^o > 0$, vì vậy khi T tăng, ΔG^o càng kém âm, càng giảm khả năng tự diễn biến.

b) *Ở 900 °C* (T = 273 + 900 = 1173 K)

$$\Delta G^o_{p.ư} = \Delta H^o_{p.ư} - T\Delta S^o_{p.ư}$$

$$= -198,4 \times 10^3 \text{ J} - [1173 \text{ K} (-187,9 \text{ J/K})]$$

$$= +22,0 \text{ kJ}.$$

$\Delta G^o_{1173} > 0 \rightarrow$ *phản ứng không tự diễn biến ở 900 °C* (1173 K).

Ví dụ 2

Cho phản ứng phân huỷ $CaCO_3$.

$$CaCO_{3(r)} \rightarrow CaO_{(r)} + CO_{2(k)}$$

Cho biết : Ở 298 K, $\Delta H^o_{p.ư} = +178,32$ kJ ; $\Delta S^o = +160,59$ J/K.

* Thật ra thì entropi của một chất rất nhạy cảm với nhiệt độ nhưng sự biến đổi entropi của một phản ứng hoá học ít thay đổi theo nhiệt độ.

https://tieulun.hopto.org

Hỏi :

a) Phản ứng có tự diễn biến ở 25°C không ?

Khi tăng nhiệt độ, ΔG của phản ứng sẽ thay đổi như thế nào ?

b) Phản ứng có tự diễn biến ở 850°C không ?

Giải. $\Delta G^o_{298} = \Delta H^o - T\Delta S^o$. $T = 273 + 25 = 298$

a) ΔG^o_{298} $\Delta G^o_{298} = 178,32 \times 10^3 J - [298K \times 160,59 J/K]$

$= 178320 J - 47855,82 J$

$= + 130,46 kJ$

$\Delta G^o_{298} > 0 \rightarrow$ *phản ứng không tự diễn biến ở 25°C*(ở t = 25°C chỉ có phản ứng nghịch tự diễn biến).

Vì $\Delta S^o > 0 \rightarrow -T\Delta S^o < 0$ nên khi T tăng, ΔG^o càng bớt dương, càng tiến tới khả năng tự diễn biến.

b) ΔG^o_{1123} $T = 273 + 850 = 1123$ K

$\Delta G^o_{1123} = \Delta H^o - T\Delta S^o$

$= 178,32 \times 10^3 J - [1123 K \times 160,59 J/K]$

$= - 2022,57$ J hay $-2,02$ kJ.

$\Delta G^o_{1123} < 0 \rightarrow$ *phản ứng phân huỷ $CaCO_3$ tự diễn biến ở 850°C.*

Nhận xét

Qua hai ví dụ trên ta thấy : từ, hệ thức $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

– Nếu $\Delta S > 0 \rightarrow -T\Delta S < 0$, khi T↗ → ΔG↘ càng tăng khả năng tự diễn biến của quá trình (ví dụ 2)

– Nếu $\Delta S < 0 \rightarrow -T\Delta S > 0$, khi T↗ → ΔG↗, càng giảm khả năng tự diễn biến của quá trình.

– Tính nhiệt độ ở quá trình có khả năng tự diễn biến.

Ví dụ 3

Xác định nhiệt độ bay hơi của nước ở P = 1atm.

Cho biết : $\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$ $(H_2O)_l \rightleftharpoons (H_2O)_h$

$\Delta H^o_{bay\ hơi} = 44$ kJ/mol

$\Delta S^o_{bay\ hơi} = 118$ J/K.mol

Giải. Trước hết, ta tìm nhiệt độ ở đó nước lỏng và hơi nước cân bằng nhau ở p = 1atm. Điều kiện cân bằng là ΔG = 0.

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o = 0$$

$$\Delta H^o = T\Delta S^o \rightarrow T = \frac{\Delta H^o}{\Delta S^o}$$

Ở đây $T = \frac{44.000 J/mol}{118 J/mol} \simeq 373 K (100 °C)$

Nhiệt độ đó đương nhiên là nhiệt độ sôi của nước ở áp suất ở 1atm.

Muốn tìm nhiệt độ nước tự bay hơi ở 1 atm tức là ΔG < 0, ta có

$$\Delta G^o < 0 \rightarrow \Delta H^o - T\Delta S^o < 0 \rightarrow T > \frac{\Delta H^o}{\Delta S^o} > 373K$$

Thực tế, ở nhiệt độ lớn hơn 373 K (100 °C), nước sẽ tự bay hơi ở áp suất 1atm. Kết luận đó phù hợp với thực nghiệm.

Cuối cùng ta nhận thấy rằng, nếu T < 373K → $\Delta G^o > 0$.

Như vậy, ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ sôi sẽ xảy ra quá trình ngược lại : hơi nước ở áp suất 1atm sẽ ngưng tụ lại thành nước.

Ví dụ 4

Phản ứng nung vôi có khả năng xảy ra ở nhiệt độ nào nếu áp suất của CO_2 là 1 atm.

$$CaCO_{3(r)} \xrightarrow{t^o} CaO_{(r)} + CO_{2(k)} \quad \Delta H^o_{phản\ ứng} = 178,32 kJ$$

$$\Delta S^o_{phản\ ứng} = 160,59 J/K.$$

Giải

Muốn cho phản ứng nung vôi (phản ứng phân huỷ nhiệt $CaCO_3$) thì $\Delta G^o_{pư}$ phải có trị số âm

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o < 0 \rightarrow T > \frac{\Delta H^o}{\Delta S^o}$$

$$T > \frac{178,32 \times 10^3 J}{160,59 J/K} > 1110,4 K (837 °C)$$

Như vậy :

– Ở nhiệt độ lớn hơn 837 °C, phản ứng nung vôi có khả năng tự diễn biến.

https://tieulun.hopto.org

– Ở nhiệt độ t = 837°C thì $\Delta G = 0$, khi đó đá vôi nằm cân bằng với vôi và khí CO_2 (p = 1atm), không có biến đổi gì xảy ra.

– Ngược lại, ở T < 837°C thì $\Delta G^o > 0$, khí CO_2 (p = 1 atm) sẽ tác dụng với CaO để tạo thành $CaCO_3$ (xảy ra phản ứng nghịch).

4.5. Ảnh hưởng của nồng độ và áp suất của các chất đối với sự tự diễn biến của quá trình

Cần nhớ rằng ΔG, chứ không phải ΔG^o, mới là tiêu chuẩn chung đối với sự tự diễn biến của quá trình, còn ΔG^o chỉ là tiêu chuẩn đối với sự tự diễn biến ở điều kiện chuẩn.

Tất cả các ví dụ nêu ở các phần trên đều được lựa chọn ở điều kiện chuẩn (nồng độ và áp suất riêng phần của các chất phản ứng bằng đơn vị). Vậy ở các điều kiện khác với điều kiện chuẩn thì sao ?

Chẳng hạn đối với *phản ứng oxi hoá kẽm bằng oxi :*

$$Zn(r) + \frac{1}{2}O_2(k) \rightarrow ZnO(r) \qquad \Delta G^o_{298} = -31830 \text{ kJ.}$$

Từ trị số $\Delta G^o_{298} < 0$, ta chỉ có thể dự đoán phản ứng có khả năng tự diễn biến ở điều kiện áp suất riêng phần của oxi bằng 1 atm và ở nhiệt độ phòng. Nhưng nếu p < 1 atm thì sao ?

Ta lấy một ví dụ khác như *phản ứng tổng hợp* NH_3

$$\frac{1}{2}N_{2(k)} + \frac{3}{2}H_{2(k)} \rightarrow NH_{3(k)} \qquad \Delta G^o_{673} = 24,27 \text{ kJ.}$$

Qua trị số ΔG^o_{673} (400 °C) > 0 ta biết rằng ở 400 °C và áp suất riêng phần của chất phản ứng đều bằng đơn vị $\left(p_{N_2} = p_{H_2} = p_{NH_3} = 1atm\right)$ thì phản ứng tổng hợp NH_3 không có khả năng thực hiện mà ngược lại chỉ có khả năng phân huỷ NH_3.

Nhưng từ đó mà kết luận rằng ở 400°C, phản ứng tổng hợp NH_3 không thực hiện được là không đúng. (Trên thực tế, quá trình trên vẫn thực hiện được ở áp suất cao).

Giữa *ΔG của phản ứng trong điều kiện thí nghiệm và ΔG^o của phản ứng trong điều kiện chuẩn* có liên hệ với nhau qua hệ thức sau :

Đối với phản ứng

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \text{ trong đó } \begin{cases} \text{A, B, C, D là các chất phản ứng} \\ \text{a, b, c, d là hệ số trong} \\ \text{phương trình phản ứng} \end{cases}$$

ta có $$\boxed{\Delta G = \Delta G^o + RT\ln Q}$$

Q là tỉ số phản ứng và bằng $Q_c = \dfrac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$ hay $Q_p = \dfrac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$

trong đó [A], [B] ..., p_A, p_B là nồng độ hay áp suất riêng phần của các chất phản ứng ở điều kiện thí nghiệm.

Khi phản ứng đạt tới trạng thái cân bằng thì Q = K (K là hằng số cân bằng)(*)

Phương trình trên rất quan trọng vì nó xác định được sự biến đổi năng lượng tự do của phản ứng ở áp suất riêng phần bất kì, hay nồng độ bất kì của các chất trong hệ phản ứng chứa không nhất thiết phải ở điều kiện chuẩn.

Nếu áp suất riêng phần (hay nồng độ) của mỗi chất phản ứng bằng đơn vị ($p_A = p_B = p_C = p_D$ = 1atm) hay ([A] = [B] = [C] = [D] = 1 mol/l) thì số hạng thứ hai của vế phải bằng không và ta có $\Delta G = \Delta G^o$ tức là ứng với điều kiện chuẩn.

Ta thử vận dụng phương trình trên vào phản ứng tổng hợp amoniac :

$$\Delta G = \Delta G^o + 2,3RT\log\frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2}\cdot p_{H_2}^{3/2}}$$

$$= 24270 + 2,3RT\log\frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2}\cdot p_{H_2}^{3/2}}$$

Muốn ΔG của phản ứng tổng hợp NH_3 có trị số âm thì qua phương trình trên ta cần phải tăng áp suất riêng phần của N_2 và H_2 lên rất nhiều và giảm áp suất riêng phần của NH_3 (tức là tăng mẫu số lên rất lớn và giảm tử số xuống rất nhỏ) để cho tỉ số $\dfrac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2}p_{H_2}^{3/2}} \ll 1$, do đó logarit của tỉ số đó có trị số âm.

Khi giá trị của số hạng 2,3 RTlog $\dfrac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2}p_{H_2}^{3/2}} < -24270$ thì $\Delta G < 0$, phản ứng có khả năng xảy ra.

Trong thực tế sản xuất, người ta tăng áp suất của N_2 và H_2 đồng thời ngưng tụ NH_3 được tạo ra để làm giảm áp suất của NH_3, do đó làm giảm trị số của tỉ số nói trên.

Ta cần lưu ý rằng, mặc dầu chỉ có thể dựa vào dấu ΔG ở điều kiện nhiệt độ và áp suất thí nghiệm mới xét đoán được phản ứng có xảy ra hay không nhưng thí nghiệm cho ta biết :

– Nếu $\left|\Delta G^o_{298}\right| \cong 40$ kJ/mol thì có thể thay đổi các điều kiện thí nghiệm để phản ứng có khả năng xảy ra.

– Nếu $\Delta G^o_{298} \ll -40$kJ/mol thì phản ứng có thể xảy ra ở mọi điều kiện thực tế.

(*) Ta sẽ xét ở mục (2.4.6)

https://tieulun.hopto.org

– Cuối cùng, nó giúp ta diễn đạt một cách sâu sắc hơn ý nghĩa về dấu của ΔG^o.

Từ phương trình trên ta có thể viết

$$\boxed{K = e^{-\Delta G^o/RT} = 10^{-\Delta G^o/2,3RT}}$$

• Ta thấy rằng nếu $\Delta G^o < 0$, luỹ thừa sẽ dương, hằng số cân bằng K lớn hơn đơn vị (K > 1) và K sẽ tăng khi ΔG^o càng âm.

Như vậy, K càng âm, phản ứng càng có khuynh hướng thực hiện hoàn toàn.

• Ngược lại, nếu $\Delta G^o > 0$ thì K < 1 và mặc dầu có thể có sản phẩm của phản ứng khi cân bằng nhưng phần lớn các chất trong hệ phản ứng sẽ là các chất tác dụng.

• Ít khi có $\Delta G^o = 0$ vì điều đó chỉ xẩy ra trong trường hợp đặc biệt khi hằng số cân bằng đơn vị.

Phương trình viết dưới dạng triển khai dưới đây sẽ giúp ta thấy rõ hơn động lực của các phản ứng hoá học.

Ta thay $\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$ vào phương trình trên

$$\boxed{K = e^{-\Delta H^o/RT} \cdot e^{\Delta S^o/R}} \quad \text{hay}$$

$$\boxed{K = 10^{-\Delta H^o/2,3RT} \cdot 10^{\Delta S^o/2,3R}}$$

Ta thấy ΔH^o càng âm, ΔS^o càng dương thì trị số của K càng lớn : khuynh hướng giảm năng lượng và tiến tới độ mất trật tự lớn của hệ có ảnh hưởng trực tiếp tới hằng số cân bằng.

Ta lấy một ví dụ cụ thể để minh hoạ mối quan hệ giữa ΔG^o và K : phản ứng tổng hợp NH_3.

$$N_{2(k)} + 3H_{2(k)} \rightarrow 2NH_{3(k)} \qquad \Delta G^o = 2(-16.500\ J)$$

$$\Delta G^o_{298} = -2,3RT\log K_{298}$$

$$-33.000 = -2,3 \times 8,314 \times 298\log K_{298}$$

$$\log K_{298} = \frac{-33.000}{-5698} \simeq 5,8$$

$$K_{298} = 6 \times 10^5$$

Như vậy là ở 298 K (25°) hằng số cân bằng của các phản ứng tổng hợp amoniac :

$$K_{298} = \frac{p^2_{NH_3}}{p_{N_2} \cdot p^3_{H_2}} = 6 \times 10^5$$

Qua các phép tính toán trên, dường như là việc tổng hợp NH_3 xẩy ra một cách dễ dàng.

Thực ra thì ở 298K (25°C), tốc độ phản ứng diễn ra hết sức chậm chạp, thời gian để phản ứng đạt tới cân bằng quá lâu nên thực tế không thể tổng hợp được NH_3 ở những điều kiện đó.

Muốn nâng cao tốc độ phản ứng, người ta phải làm việc ở những nhiệt độ cao hơn mà khi tăng nhiệt độ thì K tăng hay K giảm ?

Bài toán về tổng hợp NH_3 cũng như những trường hợp khác đòi hỏi phải xem xét ảnh hưởng của nhiệt độ tới hằng số cân bằng.

4.6.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hằng số cân bằng

Tổ hợp hai phương trình cơ bản

$$\Delta G^o = -RT\ln K$$

và

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$$

ta có

$$\ln K = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R}$$

Nếu coi gần đúng ΔH^o và ΔS^o không thay đổi theo nhiệt độ ta thấy :

– Nếu phản ứng toả nhiệt ($\Delta H^o < 0$) thì hằng số cân bằng của phản ứng giảm khi tăng nhiệt độ : (K↘ khi T↗)

– Nếu phản ứng thu nhiệt ($\Delta H^o > 0$) thì hằng số cân bằng của phản ứng tăng khi nhiệt độ tăng : (K↗ khi T↗)

Điều này phù hợp với nguyên lí Le Chatelier (Lơ Satơliê) cho ta biết một cách định tính sự chuyển dịch cân bằng khi thay đổi nhiệt độ :

• Dấu của ΔH^o cho biết chiều chuyển dịch cân bằng.

• Trị số của ΔH^o xác định tốc độ biến đổi hằng số cân bằng khi nhiệt độ tăng hay giảm.

Phương trình trên có thể viết dưới dạng

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H^o}{RT_1} + \frac{\Delta S^o}{R} \qquad (1)$$

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta H^o}{RT_2} + \frac{\Delta S^o}{R} \qquad (2)$$

Lấy biểu thức (2) trừ đi biểu thức (1) ta có :

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^o}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

hay

$$\log\frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^o}{2,3R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

https://tieulun.hopto.org

Các phương trình trên cho thấy :

– Nếu biết các trị số của ΔH^o và K ở một nhiệt độ nào đó, ta có thể tính hằng số cân bằng ở bất kì nhiệt độ nào khác.

– Ngược lại, nếu biết hằng số cân bằng ở hai nhiệt độ khác nhau, ta có thể xác định được ΔH^o của phản ứng.

Nếu $T_2 > T_1$ thì $\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) < 0$, do đó :

– Đối với phản ứng thu nhiệt ($\Delta H^o > 0$) $\rightarrow \log\frac{K_2}{K_1} > 0 \rightarrow K_2 > K_1$

– Đối với phản ứng toả nhiệt ($\Delta H^o < 0$) $\rightarrow \log\frac{K_2}{K_1} < 0 \rightarrow K_2 < K_1$.

Ta xét một số ví dụ dưới đây :

Ví dụ 1

Đối với phản ứng $NO_{(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow NO_{2(k)}$

$$\Delta G^o_{298} = -34,73 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^o_{298} = -56,484 \text{ kJ}$$

Tính hằng số cân bằng của phản ứng ở 298K và 598K ? Nhận xét.

Giải

• Theo phương trình : $K = 10^{-\Delta G^o/2,3RT}$

Ở 298 K $\qquad K_{298} = 10^{-34730/2,3\times8,14\times298}$

$$K_{298} = 1,3 \times 10^6$$

• Muốn tìm hằng số cân bằng ở 598K, ta áp dụng phương trình

$$\log\frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^o}{2,3R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\log K_2 - 6,12 = \frac{56484}{2,3\times8,314}\left(\frac{1}{598} - \frac{1}{298}\right)$$

$$\log K_2 = 1,09$$

$$K_2 = K_{598} = 12.$$

Nhận xét : $K_2 < K_1$. Vì phản ứng toả nhiệt, nên khi nhiệt độ tăng, cân bằng chuyển dịch về phía trái, làm giảm hằng số cân bằng. Điều đó phù hợp với nguyên lí Lơ Satơliê.

Ví dụ 2

Đối với phản ứng tổng hợp amoniac :

$$N_{2(k)} + 3H_{2(k)} \rightarrow 2NH_{3(k)}$$

ở 673K $\qquad K_{673} = 1,3 \times 10^{-2}$

ở 773K $\qquad K_{773} = 3,8 \times 10^{-3}$

Xác định ΔH^o ở khoảng nhiệt độ đó.

Giải

Áp dụng phương trình :

$$\log\frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^o}{2,3R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\log\frac{3,8\times10^{-3}}{1,3\times10^{-2}} = \frac{\Delta H^o}{2,3\times8,314}\left(\frac{1}{773} - \frac{1}{673}\right)$$

Từ đó $\Delta H^o = -53,14$ kJ

Vì phản ứng toả nhiệt, nên khi nhiệt độ tăng. Cân bằng chuyển dịch về phía trái làm giảm giá trị của hằng số cân bằng : $K_{773} < K_{673}$.

(Tuy nhiên cần phải tiến hành phản ứng ở nhiệt độ cao với chất xúc tác để tăng tốc độ phản ứng).

Bài tập

2–1. Đối với mỗi cặp chất sau đây, ở một nhiệt độ xác định, chất nào có entropi lớn hơn ? Tại sao ?

a) 1 mol $SO_{2(k)}$ hoặc 1 mol $SO_{3(k)}$

b) 1 mol $CO_{2(r)}$ hoặc 1 mol $CO_{2(k)}$

c) 3 mol $O_{2(k)}$ hoặc 2 mol ozon (O_3) khí.

d) 1 mol $KBr_{(r)}$ hay 1mol $KBr_{(aq)}$

e) nước biển ở giữa mùa đông (2°C) hay nước biển giữa mùa hè (23°C)

g) 1 mol $CF_{4(k)}$ hay 1 mol $CCl_{4(k)}$

h) 1 mol $CaF_{2(r)}$ hay 1 mol $BaCl_2$ (2)

i) 1 mol $Br_{2(l)}$ hay 1 mol $Br_{2(k)}$

https://tieulun.hopto.org

2-2. Xác định dấu của sự biến đổi entropi (ΔS) đối với các quá trình sau :

a) $Hg_{(l)} \rightarrow Hg_{(k)}$

b) $I_{2(k)} \rightarrow I_{2(r)}$

c) $AgNO_{3(r)} \rightarrow AgNO_{3(aq)}$

d) $HCl_{(aq)} \rightarrow HCl_{(k)}$

e) $2H_{2(k)} + O_{2(k)} \rightarrow 2H_2O_{(k)}$

g) $N_{2(k)} + 3H_{2(k)} \rightarrow 2NH_{3(k)}$

h) $CaCO_{3(r)} \xrightarrow{t^o} CaO_{(r)} + CO_{2(k)}$

2-3. Xác định sự biến đổi entropi chuẩn (ΔS^o) của phản ứng tạo thành khí NO_2 ở 25 °C từ những đơn chất ở trạng thái chuẩn.

(Tra bảng phụ lục để biết giá trị entropi chuẩn (S^o) của các chất cần thiết)

Nhận xét kết quả.

2-4. a)Tính sự biến đổi năng lượng tự do chuẩn (ΔG^o) của phản ứng nhiệt nhôm.

$$Fe_2O_{3(r)} + 2Al_{(r)} \rightarrow 2Fe_{(r)} + Al_2O_{3(r)}$$

(Tra bảng phụ lục để tìm ΔH^o_{tt} và S^o của các chất cần thiết)

b) Yếu tố entanpi (năng lượng) hay yếu tố entropi (độ mất trật tự) là động lực của phản ứng đó ?

2-5. Phản ứng khử oxit sắt bằng than cốc là một phản ứng thu nhiệt mạnh.

$$2Fe_2O_{3(r)} + 3C_{graphit} \rightarrow 4Fe_{(r)} + 3CO_{2(k)} \qquad \Delta H^o_{pư} = +\ 648\ kJ.$$

Tại sao lại có thể được ứng dụng để sản xuất sắt trong lò cao. Tính nhiệt độ tối thiểu để phản ứng có thể xảy ra.

(Tra bảng phụ lục 1 để tìm ra số liệu cần thiết)

2-6. Quá trình hoà tan muối amoni nitrat (NH_4NO_3) trong nước là một quá trình thu nhiệt mạnh (ta cảm thấy lạnh rõ rệt khi nhúng bàn tay vào một cốc nước hoà tan muối này).

Tại sao muối đó lại hoà tan dễ dàng trong nước ở nhiệt độ phòng ?

Cho biết	NH_4NO_3(rắn)	→	NH_4NO_3(aq, 1mol)
ΔH^o_{tt} (kJ/mol)	–365,6		–339,9
S^o (kJ/mol)	0,1511		0,2598

2-7. Xác định nhiệt độ ở đó các phản ứng sau có khả năng xảy ra. Giải thích vì sao ?

1. $2H_2O_{2(l)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(k)}$
2. $H_{2(k)} + Br_{2(k)} \rightarrow 2HBr_{(k)}$

Hỏi :

a) Phản ứng trên có khả năng tự diễn biến ở nhiệt độ phòng hay không ?

b) Động lực của phản ứng trên là do yếu tố năng lượng (entanpi) hay yếu tố entropi, hay cả hai ?

c) Tính K_p của phản ứng ở 25°C.

d) Nhiệt độ cao có thuận lợi cho sự tự diễn biến của phản ứng không ? Tra bảng phụ lục để tìm các số liệu cần thiết.

2-15. Ở 298K, axit hipobromơ (HBrO) phân li trong nước với hằng số axit $K_a = 2,3 \times 10^{-9}$.

a) Tính ΔG^o đối với quá trình phân li HBrO.

b) Tính ΔG khi $\left[H_3O^+\right] = 6,0 \times 10^{-4} M$, $\left[BrO^-\right] = 0,10M$ và $[HBrO] = 0,20M$.

2-16. Phản ứng oxi hoá SO_2 thành SO_3 :

$$2SO_{2(k)} + O_{2(k)} \rightleftarrows 2SO_{3(k)} \qquad \Delta H^o = -98,9\ kJ/mol.$$

diễn ra quá chậm ở nhiệt độ phòng (298K)

Muốn nâng cao tốc độ phản ứng người ta cần tiến hành ở nhiệt độ cao.

a) Tính hằng số cân bằng của phản ứng ở nhiệt độ 298K và 973K. Nhận xét về sự thay đổi hằng số cân bằng theo nhiệt độ. Cho biết $\Delta G^o_{298} = -141,6\ kJ/mol$; $\Delta G^o_{973} = -12,12\ kJ/mol$

b) Trong các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự diễn biến của phản ứng ; các thùng kín được nạp đầy khí SO_2 với áp suất 0,500 atm, khí O_2 với áp suất 0,0100 atm, khí SO_3 với áp suất 0,100 atm và được giữ ở 25 °C và 700 °C. Hỏi ở mỗi nhiệt độ, phản ứng sẽ tiến triển theo chiều nào để đạt tới cân bằng.

c) Tính ΔG của hệ ở phần b) đối với mỗi nhiệt độ.

https://tieulun.hopto.org

Chương 3

TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

NHỮNG NÉT CHÍNH TRONG CHƯƠNG

§3.1. Tốc độ trung bình, tốc độ tức thời và cách xác định.

§3.2. Những yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng.

- Bản chất của các chất phản ứng.
- Ảnh hưởng của nồng độ.

  Bậc của phản ứng – Hằng số tốc độ phản ứng.

  Cơ chế phản ứng.

  Cơ chế phản ứng và biểu thức tốc độ phản ứng.
- Ảnh hưởng của nhiệt độ.

  Phương trình Areniuyts : mối quan hệ giữa nhiệt độ và tốc độ phản ứng

  Năng lượng hoạt hoá – Entropi hoạt hoá.
- Ảnh hưởng của xúc tác.

Trong chương 2, ta đã xác lập được rằng, trong các điều kiện cho trước, nếu có sự giảm năng lượng tự do của hệ $\left(\Delta G_{T,p} < 0\right)$, thì về nguyên tắc phản ứng có khả năng tự diễn biến.

Nhưng trong trường hợp tổng quát, không thể nói được rằng ΔG có giá trị càng âm thì phản ứng càng chóng đạt tới trạng thái cân bằng. Giữa tốc độ đạt tới cân bằng và vị trí cân bằng không có sự phụ thuộc nào.

Chẳng hạn ta có các phản ứng sau :

(1) $NO_{(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow NO_{2(k)}$ $\qquad \Delta G^o_{298} = -35,27$ kJ

(2) $H_{2(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow H_2O_{(k)}$ $\qquad \Delta G^o_{298} = -228,6$ kJ

Mặc dù ΔG^o của phản ứng (2) âm hơn ΔG^o của phản ứng (1) rất nhiều, song ở nhiệt độ phòng (25 ^oC) thực tế phản ứng (2) không xảy ra, còn phản ứng (1) xảy ra rất dễ dàng.

Đối với các phản ứng về nguyên tắc có khả năng xảy ra luôn có hai khuynh hướng đối lập nhau :

– Khuynh hướng diễn ra phản ứng để tiến tới độ bền nhiệt động mà động lực là sự giảm năng lượng tự do của hệ ($\Delta G < 0$).

– Sức ỳ động học gây trở ngại cho việc thực hiện phản ứng.

Chẳng hạn, đối với các quá trình cháy đều có $\Delta G_T < 0$.

Điều đó có nghĩa là tất cả các chất hữu cơ bắt buộc phải bị oxi hoá bởi oxi của không khí. Song, cả thực vật, động vật, than đá, dầu mỏ v.v... đều không chịu sự oxi hoá rõ rệt nào.

Vậy làm thế nào để những phản ứng về nguyên tắc *có khả năng* xảy ra *có thể* xảy ra được ?

Chỉ có một câu trả lời duy nhất là : hướng mọi cố gắng vào việc giải quyết vấn đề tốc độ phản ứng, khắc phục những khó khăn về động học trong việc thực hiện phản ứng.

Trong hoá học, các phản ứng xảy ra với những tốc độ hết sức khác nhau, từ những tốc độ cực kì chậm chạp (bao hàm từng thời kì địa chất) cho đến những tốc độ khổng lồ (phản ứng nổ).

Các quá trình có thể được khơi mào bởi tác động của nhiệt, của ánh sáng (quang hoá học), của những nguồn năng lượng lớn (hoá phóng xạ)... Có thể tăng tốc độ phản ứng bằng cách tăng nhiệt độ, nồng độ các chất tác dụng, đưa vào chất xúc tác v.v...

Động hoá học là lĩnh vực hoá học nghiên cứu về tốc độ của các quá trình hoá học dưới những điều kiện khác nhau và về cơ chế phản ứng.

Sau đây, ta sẽ lần lượt nghiên cứu những yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ của các phản ứng hoá học. Trước hết ta nhắc lại định nghĩa về tốc độ phản ứng và cách xác định.

§1. ĐỊNH NGHĨA TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG VÀ CÁCH XÁC ĐỊNH

Tốc độ của phản ứng hoá học là biến thiên nồng độ của một chất đã cho (chất phản ứng hoặc sản phẩm) trong một đơn vị thời gian.

Nồng độ thường được biểu thị bằng mol/l và cho vào ngoặc kép.

Thời gian thường được biểu thị bằng giây, phút hay giờ.

Ví dụ ta có phản ứng :

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \qquad (3\text{–}1)$$

trong đó A, B là chất phản ứng ; C, D là sản phẩm.

a, b, c, d là hệ số tỉ lượng của các chất trong một phương trình hoá học đã cân bằng.

Ta có thể biểu thị tốc độ phản ứng theo nồng độ của bất kì chất nào trong phản ứng. Trong thực tế, để thuận tiện người ta chọn chất nào dễ theo dõi và dễ xác định sự biến thiên nồng độ của chúng.

https://tieulun.hopto.org

– Tốc độ phản ứng có thể được xác định bởi biến thiên nồng độ của chất đầu (chất phản ứng).

Ở thời điểm t_1 có nồng độ $[A]_1$.

Ở thời điểm t_2 có nồng độ $[A]_2$.

$\Delta[A] = [A]_2 - [A]_1$ là nồng độ chất A đã phản ứng trong khoảng thời gian $\Delta t = t_2 - t_1$.

Như vậy, *tốc độ trung bình* $\overline{v}$ của phản ứng tiêu hao chất A sẽ có giá trị là :

$$\overline{v}_A = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

Tốc độ của phản ứng hoá học luôn luôn được tính là dương vì nó mô tả sự tiến triển của phản ứng (từ trái qua phải). Ở đây $\Delta[A] < 0$ do nồng độ của chất A giảm dần theo thời gian, vì vậy phải thêm dấu (–) vào vế phải của phương trình.

Cũng tương tự như vậy với chất B.

$$\overline{v}_B = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

– Tốc độ phản ứng có thể được xác định bởi biến thiên nồng độ của chất cuối (sản phẩm).

Từ phương trình phản ứng (3–1), giả thử theo dõi biến thiên nồng độ của chất C :

Tương tự như trên $\Delta[C] = [C]_2 - [C]_1$ là nồng độ chất C đã hình thành trong khoảng thời gian $\Delta t = t_2 - t_1$.

Trong trường hợp này biến thiên nồng độ $\Delta[C] > 0$ nên *tốc độ trung bình* của phản ứng hình thành chất C sẽ là :

$$\overline{v}_C = +\frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

Cũng tương tự như vậy đối với chất D

$$\overline{v}_D = +\frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

– Quy tốc độ phản ứng về cùng giá trị

Như trên đã xét, tốc độ phản ứng biểu thị theo các chất khác nhau, vì vậy để quy tốc độ của toàn phản ứng về cùng một giá trị thì phải chia giá trị tốc độ phản ứng của từng chất cho hệ số tỉ lượng của chất đó trong phương trình phản ứng đã cân bằng.

Đối với phương trình phản ứng (3–1) ta có :

$$\overline{v} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Ví dụ ta có phản ứng :

$$2H_2O_{2(k)} \rightarrow O_{2(k)} + 2H_2O_{(k)}$$

$$\overline{v} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

Như vậy, có nghĩa là tốc độ phản ứng trên bằng tốc độ tạo thành O_2, bằng $\frac{1}{2}$ tốc độ tạo thành H_2O và $-\frac{1}{2}$ tốc độ tiêu hao H_2O_2.

Ví dụ 1. Do tạo thành những sản phẩm khí không gây ô nhiễm môi trường, khí hiđro được dùng làm nhiên liệu cho tàu con thoi và sẽ là nhiên liệu cho các động cơ trong tương lai.

$$2H_{2(k)} + O_{2(k)} \rightarrow 2H_2O_{(h)}$$

a) Viết biểu thức tốc độ trung bình của phản ứng trên theo sự biến đổi $[H_2]$, $[O_2]$ và $[H_2O]$ theo thời gian.

b) Tính tốc độ tạo thành hơi nước nếu $[O_2]$ giảm 0,23 mol/L.s

Giải :

a) Biểu thị tốc độ phản ứng :

$$\overline{v} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

b) Tốc độ tạo thành hơi nước :

$$\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = 2 \times 0{,}23 \text{ mol/L.s} = 0{,}46 \text{ mol/L.s}$$

– Tốc độ trung bình, tốc độ tức thời (tốc độ thực)

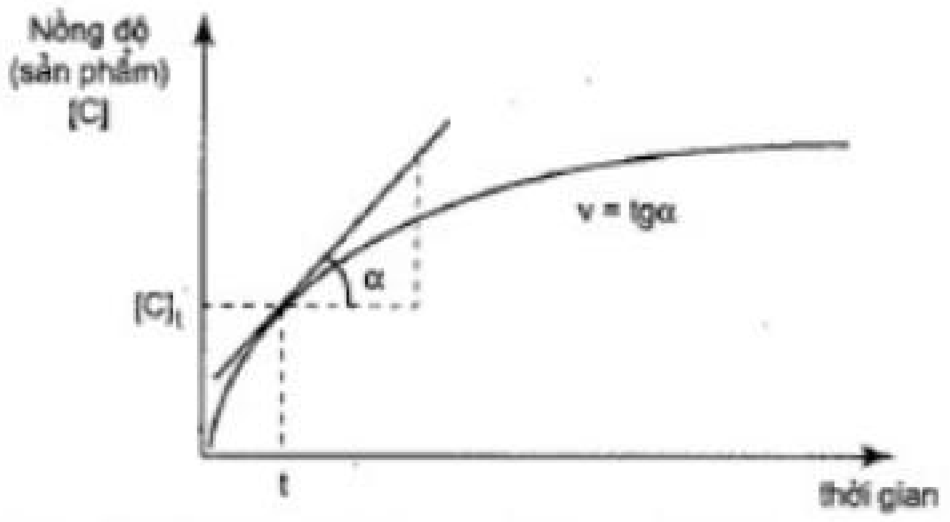
Tốc độ phản ứng tính theo sự biến thiên nồng độ của chất phản ứng trong một khoảng thời gian Δt nói ở trên là *tốc độ trung bình*.

Ta có thể lấy biến thiên nồng độ của chất phản ứng, chẳng hạn $\Delta[C]$ với khoảng biến thiên vô cùng nhỏ về thời gian $(\Delta t \rightarrow 0)$ thì lúc đó tỉ số $\frac{\Delta[C]}{\Delta t}$ tiến gần tới một *giới hạn* nhất định, đó là *tốc độ tức thời* của phản ứng ở thời điểm đã cho. (Ở đây, khi nói tốc độ phản ứng tức là nói đến tốc độ phản ứng tức thời).

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0}\left(\frac{\Delta[C]}{\Delta t}\right) \rightarrow v = \frac{d[C]}{dt}$$

Khi đường cong biến thiên nồng độ của một chất phản ứng theo thời gian đã được xác định bằng thực nghiệm thì tốc độ tạo thành hay tiêu hao của chất đó ở thời điểm t, là hệ số góc của đường tiếp tuyến với đường cong tại điểm có độ hoành t.

https://tieulun.hopto.org



Hình 3.1. Xác định tốc độ phản ứng tạo thành một chất bằng phương pháp đồ thị.

Ví dụ 2. Cho phản ứng oxi hoá ion iođua bằng ion peroxo–đisunfat $\left(S_2O_8^{2-}\right)$:

$$2I^-_{(aq)} + S_2O^{2-}_{8\,(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + 2SO^{2-}_{4\,(aq)}$$

Nồng độ ban đầu của ion peroxođisunfat và ion iođua lần lượt bằng $1,0 \times 10^{-1}$ mol/L và $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L ở nhiệt độ 18 °C.

Sau thời gian 12 phút (min), 33 min, 56 min, nồng độ của iot $[I_2]$ được tạo thành lần lượt là $2,3 \times 10^{-3}$ mol/L, $4,2 \times 10^{-3}$ mol/L và $5,1 \times 10^{-3}$ mol/L.

a) Xác định tốc độ phản ứng tạo thành iot ở t = 12 min.

b) Nhận xét về sự thay đổi tốc độ của phản ứng đó.

Giải :

BẢNG 3.1.

t (min)	0	12	33	56
$[I_2]$mol/L	0	$2,3 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-3}$	$5,1 \times 10^{-3}$

Kết quả thực nghiệm được trình bày trên bảng (3.1) và đồ thị [hình (3.2)].

a) Ta vẽ các tiếp tuyến ở các điểm khác nhau của đường cong :

ở điểm t = 12 min và t = 40 phút

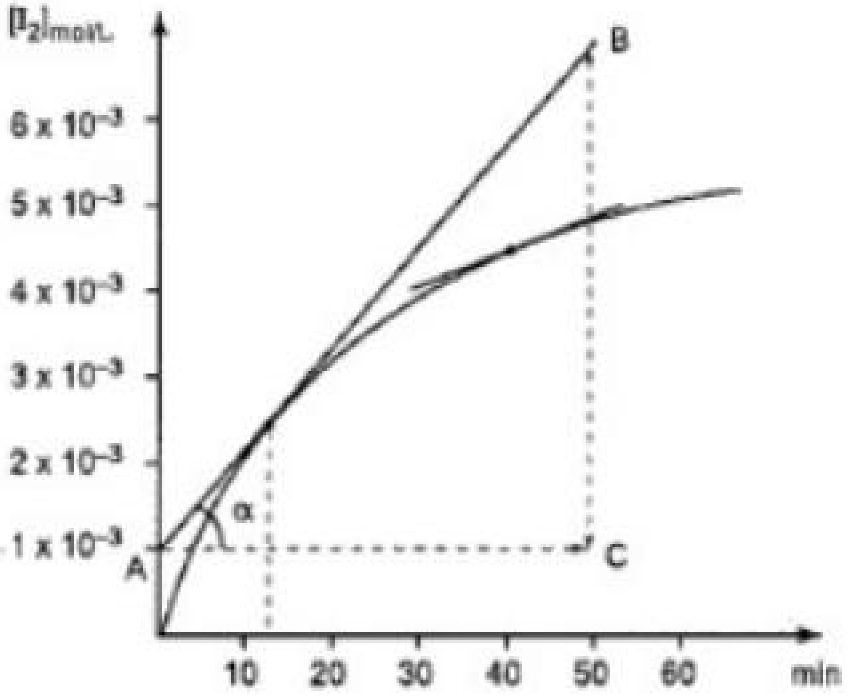
ở điểm t = 12 min

(Tốc độ phản ứng ở t = 12 min)

$$v = tg\alpha = \frac{BC}{AC} = \frac{6,2 \times 10^{-3}}{50}$$

$$v(12\,min) = 1,2 \times 10^{-4}\ mol/L.min$$

b) Qua hình vẽ ta thấy, hệ số góc của đường tiếp tuyến ngày càng giảm theo thời gian, vậy tốc độ tạo thành iot giảm



Hình 3.2

theo thời gian. Nồng độ các ion iođua và peroxođisunfat giảm, và tốc độ tiêu hao các chất phản ứng cũng giảm.

Tóm lại, đối với phản ứng chung :

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

$$\text{Tốc độ phản ứng} = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt}$$

Vậy tốc độ phản ứng là biến thiên nồng độ theo thời gian (đạo hàm của nồng độ theo thời gian) chia cho hệ số tỉ lượng thích hợp và chuyển thành số dương.

§2. NHỮNG YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

Ta sẽ lần lượt xét những yếu tố sau :

– Bản chất của các chất phản ứng.

– Ảnh hưởng của nồng độ.

– Ảnh hưởng của nhiệt độ.

– Ảnh hưởng của xúc tác.

2.1. Bản chất của chất phản ứng

– Sắt rỉ nhanh trong không khí ẩm trong khi đó thì nhôm rỉ chậm

$$2Fe_{(r)} + \frac{3}{2}O_{2(k)} + mH_2O_{(l)} \rightarrow Fe_2O_3.mH_2O_{(r)}$$

$$2Al_{(r)} + \frac{3}{2}O_{2(k)} + mH_2O_{(l)} \rightarrow Al_2O_3.mH_2O_{(r)}$$

– Natri kim loại phản ứng nhanh với nước ở nhiệt độ phòng, trong những điều kiện đó thì canxi kim loại lại phản ứng chậm với nước.

– Photpho trắng bùng cháy khi phơi ra không khí (do tiếp xúc với oxi) trong khi đó thì có thể giữ photpho đỏ trong bình hở trong một thời gian dài.

– Dung dịch axit mạnh và bazơ mạnh phản ứng tức thời ngay khi trộn vào nhau chủ yếu là do lực hút tĩnh điện giữa các ion trong dung dịch. Còn phản ứng giữa các hợp chất hữu cơ thường xảy ra chậm do có sự phá vỡ và tạo thành các liên kết cộng hoá trị.

– Trộn muối K_2SO_4 và muối $Ba(NO_3)_2$ khô với nhau và để hàng năm cũng không thấy có phản ứng xảy ra, trong khi đó thì trong dung dịch phản ứng xảy ra tức thời tạo thành kết tủa $BaSO_4$.

Như vậy, do tính chất hoá học và trạng thái vật lí khác nhau của các chất làm cho các phản ứng xảy ra với những tốc độ khác nhau.

https://tieulun.hopto.org

2.2. Ảnh hưởng của nồng độ

2.2.1. Phương trình tốc độ phản ứng (hay định luật tốc độ phản ứng)

2.2.1.1. Bậc của phản ứng. Hằng số tốc độ phản ứng

Phương trình tốc độ phản ứng biểu thị sự phụ thuộc của tốc độ vào nồng độ các chất phản ứng và nhiệt độ (ở đây ta chỉ xét trường hợp nhiệt độ không đổi).

Đối với phản ứng chung

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

Phương trình tốc độ có dạng :

$$v = k[A]^m[B]^n$$

Trong đó, k gọi là *hằng số tốc độ*, đặc trưng cho mỗi phản ứng và không thay đổi theo nhiệt độ.

m và n, *gọi là bậc của phản ứng*, cho biết nồng độ của mỗi chất tác dụng ảnh hưởng như thế nào đến tốc độ phản ứng.

– Chẳng hạn – nếu tốc độ phản ứng tăng gấp đôi khi [A] tăng gấp đôi thì v phụ thuộc bậc nhất vào [A] : $[A]^1$ vậy m = 1.

– nếu tốc độ phản ứng tăng bốn lần khi [B] tăng hai lần thì v tăng bình phương theo [B] : $[B]^2$ vậy n = 2.

m là *bậc phản ứng* đối với chất A.

n là *bậc phản ứng* đối với chất B.

m + n là *bậc phản ứng chung*.

Các số luỹ thừa *m, n và hằng số tốc độ k chỉ có thể xác định bằng thực nghiệm*, không có liên hệ gì với hệ số tỉ lượng a, b của các chất trong phương trình phản ứng.

Các số luỹ thừa m, n thường là số nguyên hoặc số không, đôi khi cũng là một phân số hay số âm.

– *Luỹ thừa 1* có nghĩa là tốc độ phụ thuộc bậc nhất vào nồng độ chất phản ứng.

Ví dụ : $2H_2O_{2(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(k)}$ $v = k[H_2O_2]$ bậc 1

– *Luỹ thừa 2* có nghĩa là tốc độ phụ thuộc bậc hai vào nồng độ chất phản ứng.

Ví dụ : $HI_{(k)} \rightarrow \frac{1}{2}H_{2(k)} + \frac{1}{2}I_{2(k)}$ $v = k[HI]^2$ bậc 2

– *Luỹ thừa không* có nghĩa là tốc độ không phụ thuộc vào nồng độ chất phản ứng.

Ví dụ : $NO_{2(k)} + CO_{(k)} \rightarrow NO_{(k)} + CO_{2(k)}$

$$v = k[NO_2]^2[CO]^0 = k[NO_2]^2 \times 1 = k[NO_2]^2$$

Tốc độ phản ứng không thay đổi khi [CO] thay đổi, vậy phản ứng bậc 0 đối với CO

– *Luỹ thừa là phân số*

Ví dụ : $CHCl_{3(k)} + Cl_{2(k)} \rightarrow CCl_{4(k)} + HCl_{(k)}$

$$v = k[CHCl_3][Cl_2]^{1/2}$$

Có nghĩa là tốc độ phản ứng phụ thuộc vào căn bậc hai của nồng độ clo. Ví dụ : nồng độ của clo tăng lên 4 lần, nồng độ của CH_3Cl giữ không đổi thì tốc độ phản ứng tăng $\sqrt{4} = 2$ lần.

– *Luỹ thừa âm*

Có nghĩa là khi tăng nồng độ của một chất thì tốc độ phản ứng giảm (trường hợp sản phẩm của phản ứng cũng có mặt trong biểu thức phương trình tốc độ phản ứng).

Ví dụ phản ứng trong khí quyển

$$2O_{3(k)} \rightleftarrows 3O_{2(k)}$$

$$v = k[O_3]^2[O_2]^{-1} \text{ hay } v = k\frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

Nếu nồng độ O_2 tăng gấp đôi thì tốc độ phân huỷ O_3 giảm đi $\frac{1}{2}$.

Qua các ví dụ trên ta thấy : bậc của phản ứng không thể rút ra từ hệ số tỉ lượng của các chất phản ứng trong phương trình hoá học mà *chỉ có thể xác định bằng thực nghiệm*. Ngay như hai phản ứng tương tự sau đây cũng có hai phương trình tốc độ phản ứng khác nhau :

$$H_{2(k)} + I_{2(k)} \rightarrow 2HI_{(k)}$$

$v = k[H_2][I_2]$ bậc 1 đối với H_2, bậc 1 đối với I_2 } bậc 2 đối với phản ứng.

$$H_{2(k)} + Br_{2(k)} \rightarrow 2HBr_{(k)}$$

$v = k'[H_2][Br_2]^{1/2}$ bậc 1 đối với H_2, bậc $1/2$ đối với Br_2 } bậc $3/2$ đối với phản ứng.

Khi đã biết được phương trình tốc độ phản ứng, ta có thể dự tính được tốc độ của phản ứng ở bất kì nồng độ nào của chất phản ứng.

Ghi chú

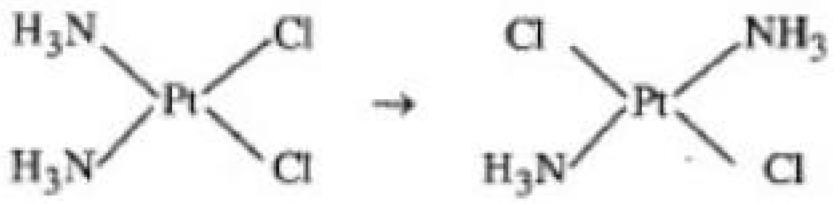
Cách xác định bậc của phản ứng và hằng số tốc độ phản ứng :

Xem các bài tập từ (3–3) đến (3–7).

https://tieulun.hopto.org

2.2.1.2. Sử dụng bậc của phản ứng và hằng số tốc độ phản ứng

– Chẳng hạn ta nghiên cứu sự biến đổi giữa dạng cis và dạng trans của hợp chất của platin.



Đó là một phản ứng bậc nhất

Tốc độ phản ứng = k [cis].

– Ta lấy một ví dụ khác : phản ứng giữa brom và axit fomic

$$Br_{2(aq)} + HCOOH_{(aq)} \xrightarrow{H^+} 2Br^-_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} + CO_{2(k)}$$

Đó là một phản ứng bậc nhất đối với Br_2.

Tốc độ phản ứng = k $[Br_2]$.

Một cách tổng quát nếu sự biến đổi A → B là một quá trình bậc nhất thì tốc độ phản ứng = k [A].

Từ phương trình tốc độ phản ứng trên có thể biến đổi thành biểu thức :

$$\ln\frac{[A]}{[A]_o} = -kt^*$$

Nếu là phản ứng bậc nhất đối với A và nếu $[A]_o$ là nồng độ ban đầu (ở thời điểm t = 0) thì biểu thức trên cho phép tính được :

+ [A] : nồng độ của chất A ở thời điểm t nào đó.

+ t : thời gian cần thiết để A đạt tới nồng độ mong muốn.

– Ví dụ 1

Trong dung dịch NaOH loãng ở 20 °C, sự phân huỷ H_2O_2 là một quá trình bậc nhất

$$2H_2O_{2(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(k)}$$

hằng số tốc độ $k = 1{,}06 \times 10^{-3}/min$

---

* Phản ứng bậc nhất đối với chất A

Tốc độ đầu là : $-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$

Sau khi sắp xếp phương trình, ta lấy tích phân giữa t = 0 và t = t.

$$\int_{[A]_o}^{[A]} \frac{d[A]}{dt} = -k\int_{t=0}^{t=t} dt \rightarrow \{\ln[A] - \ln[A]_o\} = -k(t-0)$$

Sắp xếp lại ta có : $\ln\frac{[A]}{[A]_o} = -kt$

Nếu nồng độ ban đầu của H_2O_2 là 0,020M thì sau 100 phút nồng độ H_2O_2 sẽ là bao nhiêu ?

Giải :

$$\ln\frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_o} = -kt$$

$$\ln[H_2O_2] - \ln[H_2O_2]_o = -kt$$

$$\ln[H_2O_2] - \ln[0{,}020] = -1\left(1{,}06 \times 10^{-3}/min\right)(100\,min)$$

Giải ra : $\ln[H_2O_2] = -4{,}02 \rightarrow [H_2O_2] = 0{,}018M$

– Ví dụ 2

Sự biến đổi cyclopropan sang propen là một quá trình bậc nhất :

cyclopropan propen

Tốc độ phản ứng = k [cyclo]

Hằng số tốc độ = $(5{,}4 \times 10^{-2}/h)$

Hỏi trong thời gian bao lâu thì nồng độ của cyclo còn lại là 0,010 M nếu nồng độ đầu của cyclopropan là 0,050 M ?

Giải :

$$\ln\frac{[cyclo]}{[cyclo]_o} = -kt \rightarrow \ln\frac{(0{,}010)}{(0{,}050)} = -\left(5{,}4 \times 10^{-2}/h\right)t$$

$$-\frac{\ln(0{,}20)}{5{,}4 \times 10^{-2}/h} = t$$

Giải ra : t = 30 giờ.

2.2.1.3. Chu kì bán huỷ của phản ứng bậc nhất

Chu kì bán huỷ ($t_{1/2}$) của phản ứng là thời gian cần thiết để nồng độ của một trong những chất tác dụng giảm xuống còn ½ giá trị ban đầu.

Chẳng hạn trong phản ứng bậc nhất đối với chất A, chu kì bán huỷ là thời gian khi $[A] = \frac{1}{2}[A]_o$ hay $\frac{[A]}{[A]_o} = \frac{1}{2}$

Trong đó $[A]_o$ là nồng độ ban đầu và [A] là nồng độ sau khi phản ứng đã thực hiện được $\frac{1}{2}$.

https://tieulun.hopto.org

Tìm chu kì bán huỷ

$$\ln\frac{[A]}{[A]_o} = -kt$$

Thay $[A] = \frac{1}{2}[A]_o$ khi $t = t_{1/2}$ ta có

$$\ln\frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

hay $$\ln 2 = 0{,}693 = kt_{1/2}$$

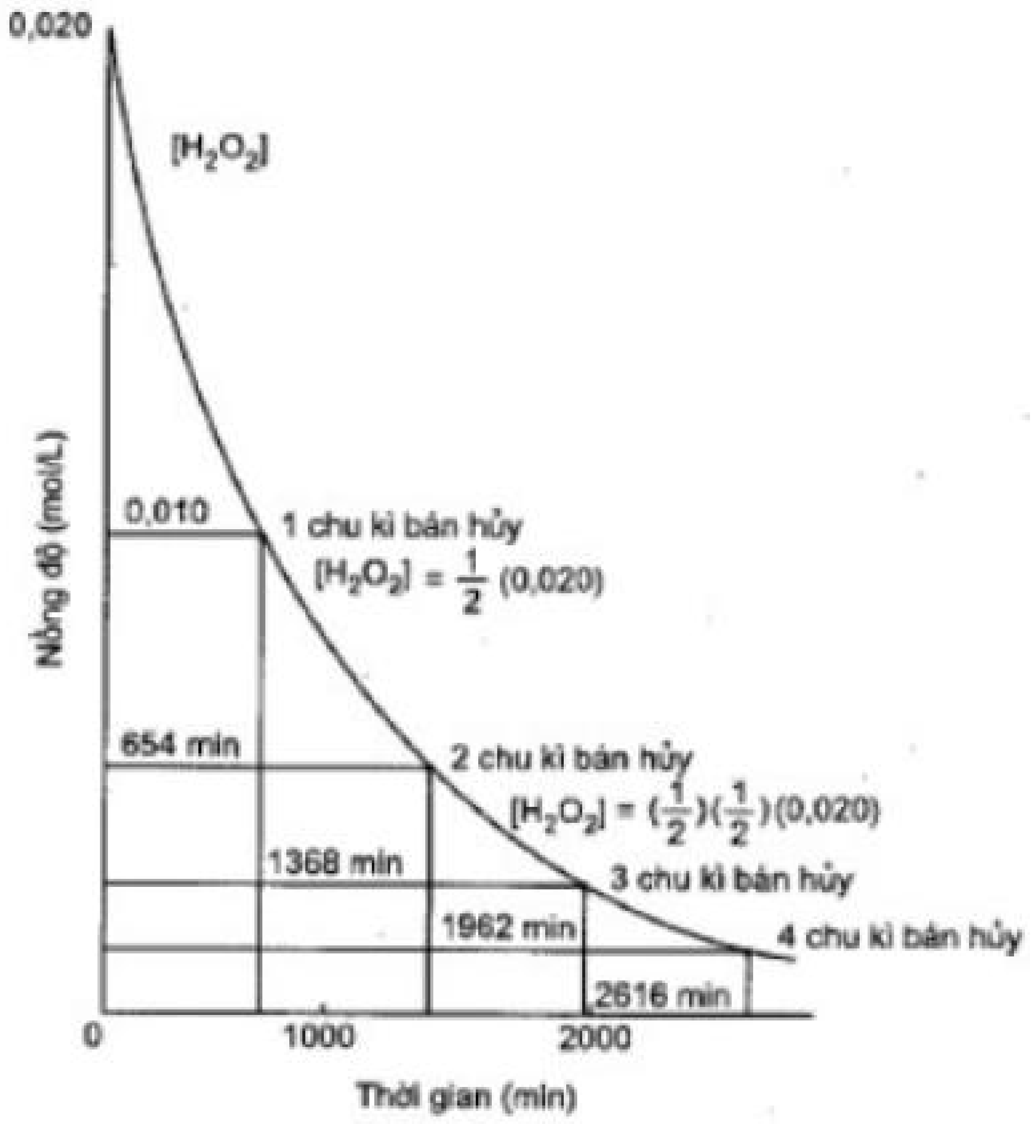
$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{k}$$

Như ta thấy, chu kì bán huỷ đối với phản ứng bậc nhất không phụ thuộc vào nồng độ ban đầu.

Ví dụ

Trong dung dịch NaOH loãng, H_2O_2 phân huỷ theo phương trình phản ứng sau :

$$2H_2O_{2(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(k)}$$



Hình 3.3. Chu kì bán huỷ đối với phản ứng phân huỷ H_2O_2

Nồng độ đầu $[H_2O_2]_o = 0{,}020M$

Hằng số tốc độ $k = 1{,}06 \times 10^{-3}$/min.

Tính chu kì bán huỷ của phản ứng.

Giải :

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{k} = \frac{0{,}693}{1{,}06 \times 10^{-3}\ /\min} = 654\ \min$$

Ta nhận thấy *chu kì bán huỷ đối với phản ứng bậc nhất không phụ thuộc vào nồng độ ban đầu.*

Nếu nồng độ đầu của H_2O_2 là 0,020 M thì sau 654 phút, nồng độ của nó sẽ là 0,010M.

Sau hai chu kì bán huỷ (1308 phút), nồng độ chỉ còn $\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right) = \left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{4}$ hay 25% nồng độ đầu.

Sau ba chu kì bán huỷ (1962 phút), nồng độ của nó chỉ còn $\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right) = \left(\frac{1}{2}\right)^3 = \frac{1}{8}$ hay 12,5% nồng độ đầu, tức là $[H_2O_2] = 0{,}0025$ M.

2.2.1.4. Chu kì bán huỷ của các đồng vị phóng xạ

Khái niệm chu kì bán huỷ của một phản ứng bậc nhất được dùng rất rộng rãi đặc biệt khi nghiên cứu *tốc độ phân rã của các đồng vị phóng xạ.* (Sự phân huỷ phóng xạ của một hạt nhân không bền cũng là một phản ứng (hạt nhân) bậc nhất).

Chẳng hạn, chu kì bán huỷ của Uranium – 235 là $7{,}1 \times 10^8$ năm. Sau 710 triệu năm, 1 kg U – 235 chỉ còn lại 0,5 kg. Cũng trong thời gian đó 1 mg U – 235 chỉ còn lại 0,5 mg.

Dù ta nghiên cứu một phân tử hay sự phóng xạ của hạt nhân thì sự phân huỷ của mỗi phân tử trong phản ứng bậc nhất không phụ thuộc vào số các tiểu phân khác có mặt.

Ví dụ

Đồng vị phóng xạ I – 123 được dùng để nghiên cứu chức năng của tuyến giáp trạng.

Sự phân rã phóng xạ của đồng vị này xảy ra theo phản ứng bậc nhất với hằng số tốc độ là $5{,}29 \times 10^{-2}$/h.

Nếu ban đầu có 1g I – 123 thì sau 65 giờ 30 phút (gần ba ngày) lượng I – 123 còn lại bao nhiêu ?

Giải : Chu kì bán huỷ của I – 123 :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$= \frac{0{,}693}{5{,}29 \times 10^{-2}\ /h} = 13{,}1\ h$$

https://tieulun.hopto.org

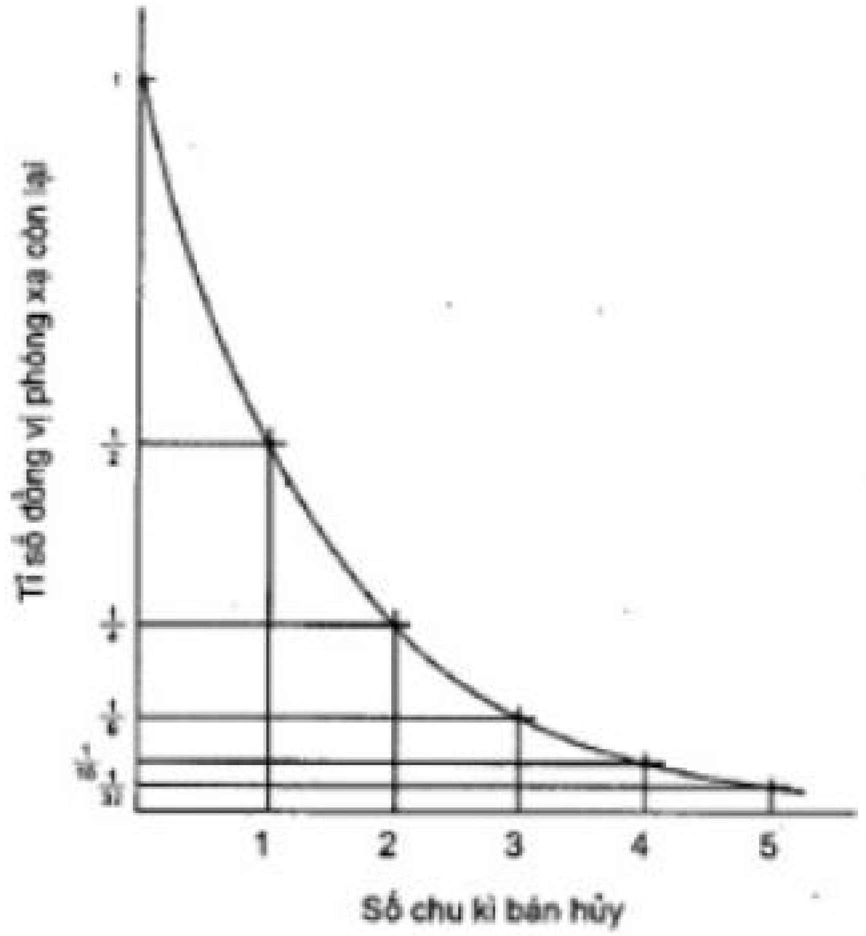
Chu kì bán huỷ của đồng vị phóng xạ I – 123 là 13,1 giờ.

– Sau 65,5 giờ tức là sau : $\frac{65,5}{13,1} = 5$ chu kì bán huỷ.

Lượng I – 123 còn lại là :

$$\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right) = \left(\frac{1}{2}\right)^5 = \frac{1}{32} \text{ lượng ban đầu}$$

tức là : $1g \times \frac{1}{32} = \frac{1}{32} g$



Hình 3.4. Tỉ số đồng vị phóng xạ còn lại sau 1, 2, 3, 4 và 5 chu kì bán huỷ.

Ghi chú : Ở đây ta chỉ xét cách sử dụng bậc và hằng số tốc độ của các phản ứng bậc nhất.

2.2.2. Cơ chế phản ứng

Bây giờ ta hãy xem quá trình hoá học biến đổi từ chất phản ứng sang các sản phẩm của phản ứng xảy ra như thế nào ?

Trong một số trường hợp, quá trình phản ứng chỉ xảy ra theo một giai đoạn : hai phân tử của chất phản ứng va chạm vào nhau và tạo thành các phân tử sản phẩm.

Ví dụ phản ứng : $NO_{(k)} + O_{3(k)} \rightarrow NO_{2(k)} + O_{2(k)}$

Tuy nhiên, trong đa số các trường hợp, các phản ứng xảy ra không đơn giản như trên. Chẳng hạn ta có phản ứng :

$$H_2O_{2(aq)} + 2Br^-_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow Br_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)}$$

Phản ứng trên xảy ra *không phải* là kết quả của sự va chạm đồng thời của 2 ion bromua, 2 ion hiđro và 1 phân tử H_2O_2. Khả năng cả 5 phân tử va chạm đồng thời hầu như không có. Phương trình trên là *phương trình tỉ lượng*, nó chỉ cho ta biết tỉ lệ tương đối của chất phản ứng và sản phẩm mà không cho ta biết phản ứng xảy ra như thế nào.

Trên thực tế phản ứng trên ít nhất phải xảy ra theo hai giai đoạn, mỗi giai đoạn chỉ cho phép có sự va chạm đồng thời của ba phân tử, chẳng hạn :

$$Br^- + H^+ + H_2O_2 \rightarrow HOBr + H_2O$$
$$H^+ + HOBr + Br^- \rightarrow H_2O + Br_2$$

Ta lấy một ví dụ khác : sự phân huỷ N_2O_5 xảy ra theo 3 giai đoạn

$$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$$
$$NO_2 + NO_3 \rightarrow NO + NO_2 + O_2$$
$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

mỗi giai đoạn là một *quá trình sơ cấp*, trong mỗi quá trình đó xảy ra một sự biến đổi đơn giản.

Tập hợp các quá trình sơ cấp diễn ra trong một phản ứng hoá học được gọi là cơ chế phản ứng.

Các quá trình sơ cấp được phân loại theo số phân tử tham dự vào quá trình đó.

– *Quá trình đơn phân tử :* chỉ có 1 phân tử tham gia vào quá trình.

Ví dụ : $O_3 \rightarrow O_2 + O$

– *Quá trình lưỡng phân tử :* gồm 2 phân tử tác dụng.

Ví dụ : $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$

– *Quá trình tam phân tử :* gồm 3 phân tử tác dụng.

Ví dụ : $O + O_2 + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$

Vai trò của N_2 ở đây là lấy đi năng lượng dư của O_3 khi một liên kết mới được hình thành, để cho phân tử O_3 ổn định, không bị phân huỷ trở lại.

– Không thấy có quá trình va chạm đồng thời của 4 phân tử hay nhiều hơn.

Trong phần trên, ta đã nhiều lần nhấn mạnh rằng không thể rút ra bậc của phản ứng từ hệ số tỉ lượng của phương trình hoá học chung. Tuy nhiên, lại có thể *tiên đoán được bậc của một quá trình sơ cấp.*

Chẳng hạn :

– *Đối với quá trình lưỡng phân tử*

$$A + B \rightarrow C + D$$
$$v = k\,[A]\,[B]$$

https://tieulun.hopto.org

Tất cả các quá trình sơ cấp lưỡng phân tử đều tuân theo phương trình tốc độ bậc 2 (bậc 1 đối với mỗi chất phản ứng).

– Đối với quá trình tam phân tử :

$$A + B + C \rightarrow D + E$$

$$v = k[A][B][C]$$

Bậc 3 đối với toàn phản ứng, bậc 1 đối với mỗi chất phản ứng.

– Đối với quá trình đơn phân tử :

$$A \rightarrow B$$

$$v = k[A] \text{ phản ứng bậc 1}$$

Như vậy, đối với các quá trình đơn phân tử : phản ứng bậc 1 ; đối với các quá trình lưỡng phân tử – phản ứng bậc 2 ; đối với các quá trình tam phân tử, bậc 3.

Tuy nhiên, điều ngược lại là không đúng : Các quá trình bậc 1 không nhất thiết phải là các quá trình sơ cấp đơn phân tử ; phản ứng bậc 2 không nhất thiết phải là các quá trình sơ cấp lưỡng phân tử và bậc 3 không nhất thiết là 3 phân tử.

Ví dụ : Sự phân huỷ N_2O_5 là một phản ứng bậc 1 nhưng bao gồm 3 quá trình sơ cấp : 1 quá trình đơn phân tử, 2 quá trình lưỡng phân tử.

Tại sao như vậy ?

Điều đó sẽ được giải thích bởi mối liên hệ giữa cơ chế phản ứng và phương trình tốc độ phản ứng.

2.2.3. Cơ chế phản ứng và phương trình tốc độ phản ứng

Chẳng hạn ta có phản ứng :

$$3A + 2B \rightarrow C + D$$

Vì không có khả năng xảy ra đồng thời sự va chạm của 5 phân tử chất phản ứng nên ta *giả định* phản ứng xảy ra theo cơ chế sau :

$A + B$	$\rightarrow$	$E + F$	quá trình sơ cấp 1
$A + E$	$\rightarrow$	H	quá trình sơ cấp 2
$A + F$	$\rightarrow$	G	quá trình sơ cấp 3
$H + G + B$	$\rightarrow$	$C + D$	quá trình sơ cấp 4
$3A + 2B$	$\rightarrow$	$C + D$	

Các sản phẩm C và D là sản phẩm của 4 quá trình sơ cấp và không thể không thừa nhận rằng tốc độ tạo thành sản phẩm không thể nhanh hơn tốc độ của quá trình sơ cấp xảy ra chậm nhất. Vậy *tốc độ của toàn phản ứng sẽ bằng tốc độ của quá trình sơ cấp chậm nhất* ; quá trình đó gọi là quá trình quy định tốc độ phản ứng. (Điều này cũng tương tự như nguyên lí cổ chai).

Chẳng hạn đối với phản ứng trên, ta coi quá trình sơ cấp 1 xảy ra chậm nhất và có hằng số tốc độ k_1. Vì là một quá trình lưỡng phân tử nên phương trình tốc độ phản ứng sẽ là :

$$v = k_1[A][B] \quad \left.\begin{matrix}\text{bậc 1 đối với A}\\ \text{bậc 1 đối với B}\end{matrix}\right\} \begin{matrix}\text{bậc 2 đối với}\\ \text{quá trình 1}\end{matrix}$$

Đó cũng là phương trình tốc độ phản ứng đối với toàn phản ứng

$$3A + 2B \rightarrow C + D$$

Nhưng làm thế nào để biết cơ chế phản ứng *giả định* là hợp lí ?

Chẳng hạn : cho phản ứng

$$2Br^- + 2H^+ + H_2O_2 \rightarrow Br_2 + 2H_2O$$

Hãy đề nghị một cơ chế phản ứng ?

Ta làm như sau :

1. Vì căn cứ quan trọng nhất của một cơ chế phản ứng là phương trình tốc độ phản ứng nên trước hết, bằng thực nghiệm, nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ đến tốc độ phản ứng, từ đó *rút ra phương trình tốc độ phản ứng thực nghiệm.*

Đối với phản ứng trên thực nghiệm cho kết quả là :

$$v = k[H_2O_2][H^+][Br^-]$$

2. *Giả định một cơ chế* trên cơ sở phương trình tốc độ thực nghiệm và hệ số tỉ lượng của chất phản ứng.

Đối với phản ứng trên giả định cơ chế sau :

$$Br^- + H^+ + H_2O_2 \xrightarrow{k_1} HOBr + H_2O \qquad (1)$$

$$H^+ + HOBr + Br^- \xrightarrow{k_2} Br_2 + H_2O \qquad (2)$$

3. *Rút ra phương trình tốc độ phản ứng từ cơ chế giả định*

Phương trình tốc độ phản ứng chỉ được chứa các chất có mặt trong phản ứng chung chứ không phải có mặt trong các phản ứng trung gian.

Nếu phương trình rút ra phù hợp với phương trình thực nghiệm thì cơ chế giả định có thể coi là hợp lí.

Đối với cơ chế trên, phương trình tốc độ phản ứng của quá trình sơ cấp 1 là :

$$v = k_1[Br^-][H^+][H_2O_2]$$

Vậy quá trình sơ cấp (1) diễn ra chậm hơn quá trình (2) và phương trình tốc độ phản ứng của quá trình sơ cấp (1) cũng là phương trình tốc độ của toàn phản ứng.

Vậy cơ chế phản ứng gồm hai quá trình đối với phản ứng

$$2Br^- + 2H^+ + H_2O_2 \rightarrow Br_2 + 2H_2O$$

được coi là hợp lí.

https://tieulun.hopto.org

Chú ý : Có thể có một số cơ chế phản ứng ứng với cùng một phương trình tốc độ phản ứng. Các nhà khoa học dựa vào nhiều căn cứ thực nghiệm và lí thuyết để loại trừ những cơ chế không hợp lí.

Bài tập 1 : Cho phản ứng sau :

$$NO_{2(k)} + CO_{(k)} \rightarrow NO_{(k)} + CO_{2(k)}$$

Thực nghiệm cho biết phương trình tốc độ phản ứng ở t < 500 °C là :

$$v = k\,[NO_2]^2$$

Hãy đề nghị cơ chế của phản ứng đó.

Giải :

Nếu phản ứng xảy ra chỉ đơn giản là sự va chạm của 1 phân tử NO_2 và 1 phân tử CO thì biểu thức tốc độ phản ứng sẽ là :

$$v = k[NO_2][CO]$$

Nhưng điều đó không phù hợp với thực nghiệm, như vậy phản ứng không phải xảy ra một giai đoạn mà là nhiều giai đoạn.

Giả định là phản ứng xảy ra theo hai giai đoạn :

$$2NO_2 \xrightarrow{\text{chậm}} NO_3 + NO \quad \text{quá trình sơ cấp 1}$$

$$NO_3 + CO \xrightarrow{\text{nhanh}} NO_2 + CO_2 \quad \text{quá trình sơ cấp 2}$$

$$NO_2 + CO \longrightarrow NO + CO_2 \quad \text{Phản ứng chung}$$

Quá trình sơ cấp 1 có biểu thức tốc độ phản ứng phù hợp với thực nghiệm. (Có thể dùng thuật ngữ biểu thức tốc độ phản ứng hoặc phương trình tốc độ phản ứng).

Bài tập 2 : Cho phản ứng :

$$2NO_{2(k)} + F_{2(k)} \rightarrow 2FNO_{2(k)}$$

Thực nghiệm cho biết biểu thức tốc độ của phản ứng đó là :

$$v = k[NO_2][F_2]$$

Hãy đề nghị một cơ chế phản ứng.

Giải :

Biểu thức thực nghiệm cho biết phản ứng không thể xảy ra theo một giai đoạn bởi vì nếu phương trình phản ứng trên là một quá trình sơ cấp thì biểu thức tốc độ phản ứng sẽ là :

$$v = k[NO_2]^2[F_2]$$

và điều đó không phù hợp với thực nghiệm.

Như vậy, ít nhất phản ứng phải diễn ra theo 2 giai đoạn và biểu thức tốc độ của quá trình sơ cấp chậm phải theo tỉ lệ 1 : 1 đối với NO_2 và F_2.

$$NO_2 + F_2 \xrightarrow[\text{chậm}]{k_1} FNO_2 + F \quad \text{quá trình sơ cấp 1}$$

$$NO_2 + F \xrightarrow[\text{nhanh}]{k_2} FNO_2 \quad \text{quá trình sơ cấp 2}$$

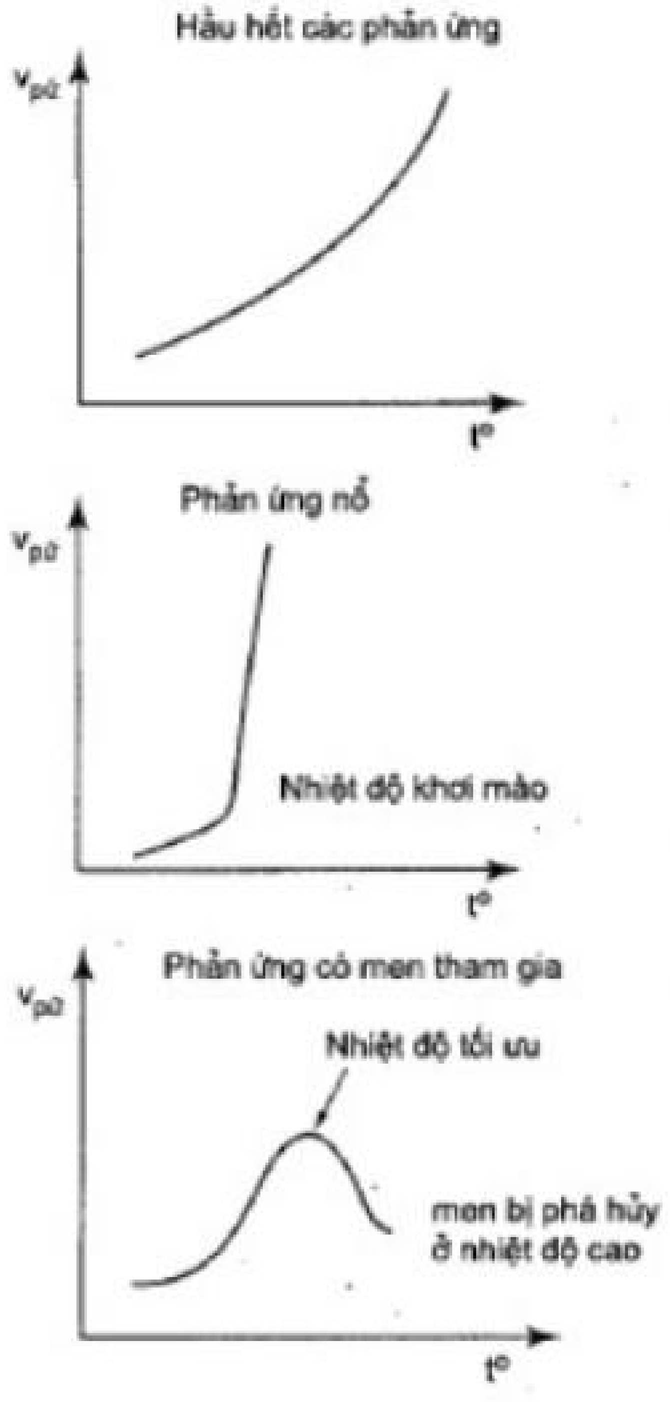
$$2NO_2 + F_2 \rightarrow 2FNO_2 \quad \text{phản ứng chung}$$

Biểu thức tốc độ phản ứng đối với quá trình sơ cấp 1 là

$v = k[NO_2][F_2]$ cũng là biểu thức tốc độ của toàn phản ứng.

Điều đó phù hợp với thực nghiệm.

Qua phần trình bày trên ta hình dung được quá trình biến đổi từ chất phản ứng sang sản phẩm đã diễn ra như thế nào (cơ chế phản ứng) và dựa vào phương trình tốc độ phản ứng ta thấy cần thay đổi nồng độ các chất phản ứng như thế nào để có lợi nhất cho việc tăng tốc độ phản ứng.



Hình 3.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng ($v_{p.ư}$)

2.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Trong đại đa số trường hợp, tốc độ phản ứng đều tăng khi đun nóng. Dĩ nhiên cũng có những phản ứng giảm tốc độ khi tăng nhiệt độ (ví dụ trường hợp tổng hợp các phân tử ba nguyên tử), hoặc có loại phản ứng thoạt đầu khi tăng nhiệt độ thì tốc độ phản ứng tăng nhưng nếu tiếp tục tăng thêm nhiệt độ thì tốc độ phản ứng lại giảm (ví dụ phản ứng có sự tham gia của các loại men). Nhưng nói chung thì tốc độ phản ứng tăng khi tăng nhiệt độ.

Chẳng hạn muốn tổng hợp H_2O ở 20°C từ hiđro và oxi phải tới 54 tỉ năm phản ứng mới hoàn thành ; ở 500°C chỉ cần 50 phút, còn ở 700°C, phản ứng xảy ra trong chớp nhoáng.

Các dữ kiện thực nghiệm cho biết cứ mỗi lần tăng nhiệt độ lên 10°C, tốc độ phản ứng tăng lên khoảng hai lần.

Vì sao khi đun nóng, tốc độ phản ứng lại tăng nhanh như vậy ?

2.3.1. Phương trình Arêniuyts (Arrhénius)

Thực nghiệm cho biết, nếu tiến thành cùng một thí nghiệm ở các nhiệt độ khác nhau thì khi nhiệt độ tăng, hằng số tốc độ phản ứng tăng và do đó tốc độ phản ứng tăng.

https://tieulun.hopto.org

Nói khác đi, nhiệt độ ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng thông qua ảnh hưởng đến hằng số tốc độ phản ứng.

Mối quan hệ giữa nhiệt độ và hằng số tốc độ phản ứng được thể hiện qua phương trình mang tên nhà hoá học Thuỵ điển là Arrhénius người đã tìm ra mối liên hệ đó.

$$\boxed{k = Ae^{-E_a/RT}}$$

trong đó k là hằng số tốc độ phản ứng, A là một hằng số, e là cơ số logarit tự nhiên, T là nhiệt độ và R là hằng số khí ; E_a là năng lượng hoạt động hoá ta sẽ nói kĩ ở phần sau.

Qua phương trình trên ta thấy :

$$\underset{\text{tăng}}{\text{Nếu T}} \rightarrow \underset{\text{giảm}}{E_a/RT} \rightarrow \underset{\text{tăng}}{-E_a/RT} \rightarrow \underset{\text{tăng}}{e^{-E_a/RT}} \rightarrow \underset{\text{tăng}}{k} \rightarrow \underset{\text{phản ứng tăng}}{\text{Tốc độ}}$$

Nhiệt độ càng cao → hằng số tốc độ càng lớn → tốc độ phản ứng càng lớn.

Phương trình trên có thể biến đổi thành :

$$\boxed{\ln\frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

Từ phương trình trên có thể

– Tính được năng lượng hoạt động hoá E_a từ các giá trị hằng số tốc độ k_1, k_2 xác định bằng thực nghiệm ở nhiệt độ T_1 và T_2.

– Tính được hằng số tốc độ phản ứng k_2 ở nhiệt độ T_2 nếu biết năng lượng hoạt động hoá E_a, k_1 và T_1.

– Ví dụ

Hằng số tốc độ phản ứng phân huỷ pentoxit dinitơ ở 0 °C là $9,16 \times 10^{-3}$/s.

$$N_2O_{5(k)} \rightarrow NO_{2(k)} + NO_{3(k)}$$

Năng lượng hoạt hoá của phản ứng là 88,0 kJ/mol.

Tính giá trị của hằng số tốc độ ở 2 °C.

Giải :

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\frac{k_2}{9,16 \times 10^{-3}.s^{-1}} = -\frac{88000J.mol^{-1}}{8,314\ J.mol^{-1}K^{-1}}\left[\frac{1}{275\ K} - \frac{1}{273\ K}\right] = 0,282$$

$$\frac{k_2}{9,16 \times 10^{-3}.s^{-1}} = 1,32$$

$$k_2 = (1,32)\left(9,16 \times 10^{-3}.s^{-1}\right) = 1,21 \times 10^{-2}/s$$

Ta thấy rằng, chỉ thay đổi nhiệt độ có 2°C đã làm thay đổi hằng số tốc độ phản ứng (và do đó thay đổi tốc độ phản ứng ở cùng nồng độ) khoảng 32%.

Sự nhạy cảm của tốc độ phản ứng với nhiệt độ khiến ta phải chú ý khi đo nhiệt độ trong các nghiên cứu về động học của các phản ứng.

2.3.2. Năng lượng hoạt động hoá

– Tốc độ trung bình của các phân tử khí

Ta biết rằng các phản ứng chỉ xảy ra khi có sự va chạm của hai hay nhiều tiểu phân. Vì tốc độ phản ứng tỉ lệ với tần số va chạm giữa các phân tử cho nên thoạt nhìn, ta nghĩ rằng khi đun nóng lên thì tần số va chạm của các tiểu phân tăng.

Song khi đun nóng lên 10°, tốc độ chuyển động trung bình của các phân tử chỉ tăng khoảng 2%, tần số va chạm cũng tăng không đáng kể, do đó tốc độ phản ứng cũng chỉ tăng khoảng 4%.

Hơn nữa, nếu cho rằng chỉ cần các phân tử va chạm nhau là có thể xảy ra phản ứng thì không thể giải thích được tại sao các chất tác dụng có cùng nồng độ, ở cùng nhiệt độ lại có tốc độ phản ứng khác nhau ; cũng không thể giải thích được xúc tác đóng vai trò gì ?

Mà nếu cho rằng cứ mỗi va chạm lại gây ra một biến đổi hoá học thì mọi phản ứng sẽ xảy ra tức khắc, bởi vì ở điều kiện thường, mỗi phân tử khí trong một giây va chạm với các phân tử khác khoảng một tỉ lần (10^9 va chạm giữa hai phân tử) ; còn 3 phân tử va chạm đồng thời khoảng 10^5 lần ; số va chạm đồng thời giữa 4 phân tử trở lên rất hiếm. Trong 1 cm^3 khí ở áp suất 1 atm, ở nhiệt độ 20°C cứ mỗi giây có 10^{27} va chạm.

Như vậy, không phải mọi va chạm đều gây nên phản ứng hoá học ; chỉ những phân tử có năng lượng đủ lớn, cao hơn năng lượng trung bình, mới đủ sức để phá vỡ các liên kết cũ, hình thành các liên kết mới, mới có khả năng gây nên phản ứng. Người ta gọi những va chạm đó là *va chạm có hiệu quả*.

Từ đó ta thấy, không thể dựa vào sự thay đổi tốc độ trung bình của các phân tử theo nhiệt độ (do đó sự thay đổi số va chạm theo nhiệt độ) để giải thích ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng.

– Tốc độ thực của các phân tử và ý nghĩa của sự phân bố

Khi ta nghiên cứu những tính chất như xác định động năng trung bình của các phân tử khí, tốc độ khuếch tán của các khí v.v... chỉ cần biết tốc độ trung bình của các phân tử khí là đủ. Chẳng hạn ở 0°C và p = 1 atm, tốc độ trung bình của các phân tử oxi là $4,84 \times 10^4$ cm/sec, của hiđro là $1,93 \times 10^5$ cm/sec v.v... Nhưng đối với nhiều trường hợp khác chẳng hạn nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đối với tốc độ phản ứng thì việc biết tốc độ trung bình là chưa đủ mà phải biết tốc độ thực của phân tử.

Trên thực tế không thể biết được tốc độ thực của mỗi phân tử bởi vì chỉ cần viết 6×10^{23} giá trị thực của các phân tử có trong một mol khí (22,4 lít ở điều kiện chuẩn) ở

https://tieulun.hopto.org

một thời điểm xác định đã cần một chồng giấy xếp cao quá mặt trăng ! Đã thế lại còn nản lòng hơn nữa khi biết rằng chỉ cần sau một phần tỉ giây (10^{-9} sec), do va chạm nhau, tốc độ của mỗi phân tử lại đã thay đổi rồi !

Tuy nhiên, để khắc phục khó khăn đó, người ta nghiên cứu bằng phương pháp thống kê sự phân bố tốc độ các phân tử ở một nhiệt độ cho trước. Để thấy rõ ý nghĩa của sự phân bố, ta xét ví dụ sau :

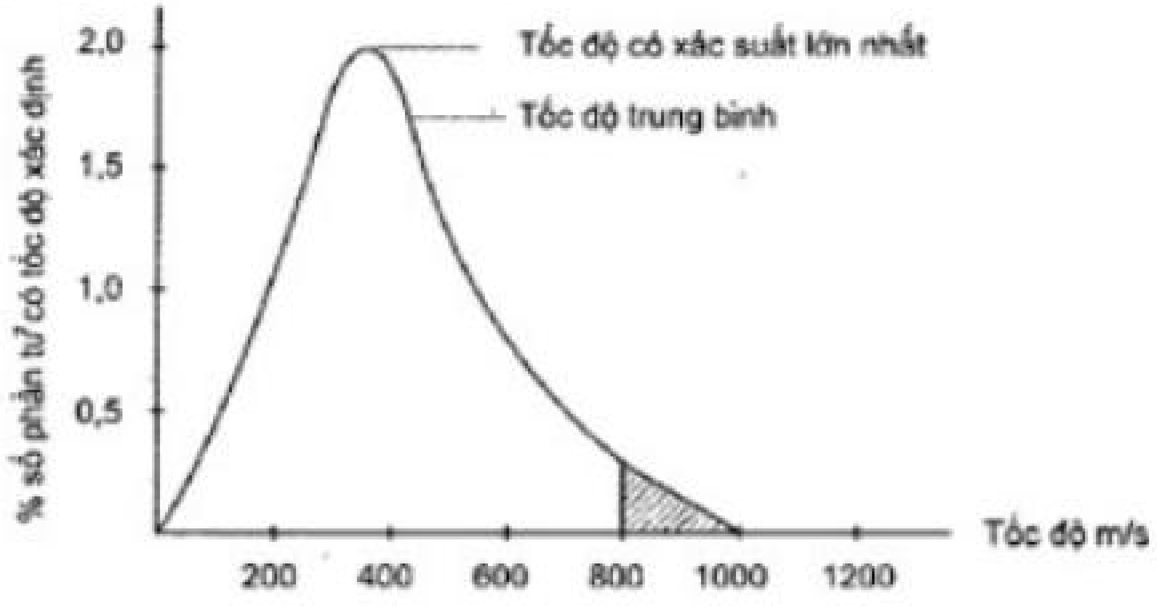
Chẳng hạn có một tập thể 100 người, tuổi trung bình là 40. Có thể có nhiều tổ hợp ứng với tuổi trung bình này, vì vậy dựa vào số tuổi trung bình không thể phán đoán gì về tình trạng của tập thể đó.

Có thể tập thể này gồm 50% số người có số tuổi 39 ; 50% có số tuổi 41. Cũng có thể là 50% số người ở tuổi 70 và 50% số người ở tuổi lên 10 ! Trong trường hợp đầu, tập thể gồm những người sung sức, còn trường hợp sau chỉ có cụ già và trẻ nhỏ !

Rõ ràng là đối với các hệ khác nhau, các giá trị trung bình nào đó có thể giống nhau nhưng nếu sự phân bố khác nhau thì tính chất của các hệ có thể khác xa nhau !

Đối với các khí cũng vậy : chẳng những cần biết tốc độ trung bình của các phân tử mà còn cần biết sự phân bố tốc độ của chúng ra sao.

Khi nghiên cứu sự phân bố tốc độ của các khí, ý kiến cơ bản của Macxoen (Maxwell, người Anh) và Bonman (Boltzmann, người áo) là như sau : ở một thời điểm nào đó, nếu tốc độ các phân tử của một lượng khí nào đó là như nhau, thì ngay sau đó, lập tức tốc độ của chúng sẽ khác xa bởi vì sự va chạm của các phân tử là hỗn loạn. Vì vậy khi va chạm chúng sẽ truyền cho nhau những lượng năng lượng khác nhau tuỳ thuộc vào góc va chạm. Từ sự nghiên cứu tất cả các va chạm có thể xảy ra giữa các tiểu phân, Macxoen và Bonman đã đưa ra đường cong lí thuyết về sự phân bố các tốc độ và về sau được thực nghiệm hoàn toàn xác nhận.

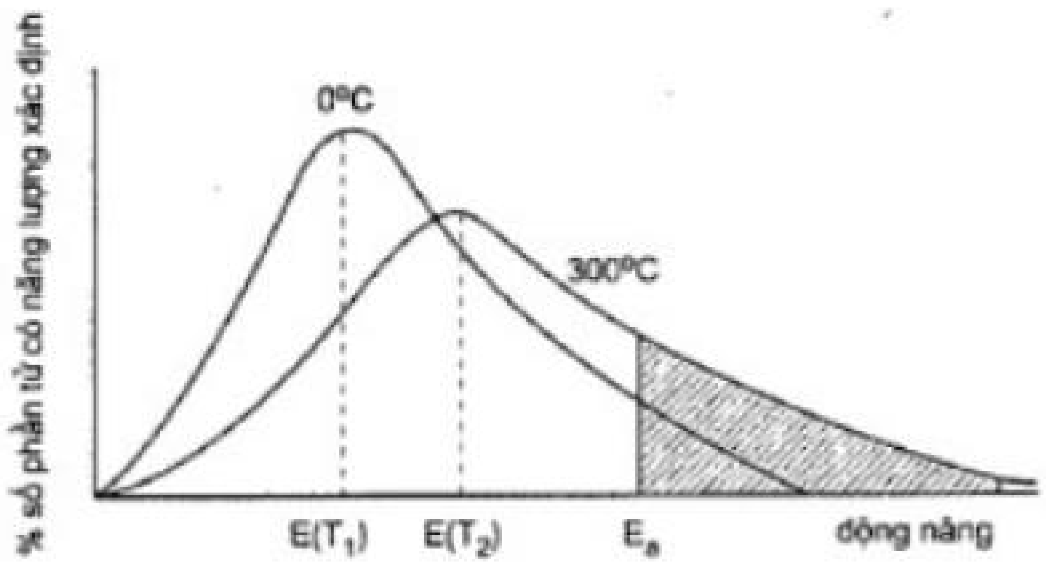


Hình 3.6. *Đồ thị biểu diễn sự phân bố tốc độ của các phân tử khí O_2 ở 0^oC*

Hình (3.6) thể hiện sự phân bố các phân tử O_2 theo tốc độ của chúng. Trên trục hoành ghi tốc độ các phân tử. Trên trục tung ghi số phần trăm phân tử chuyển động với tốc độ nào đó.

Ta thấy cực đại trên đường cong ứng với tốc độ có xác suất lớn nhất. ở 0^oC có khoảng 2,2% tổng số phân tử có tốc độ khoảng 380 m/sec ; số phân tử có tốc độ càng lớn, càng ít, chẳng hạn rất ít phân tử có tốc độ khoảng 1000 m/sec.

Diện tích dưới đường cong tỉ lệ với tổng số phân tử được nghiên cứu. Trên hình (3.6), phần gạch chéo ứng với số phân tử có tốc độ từ 800 đến 1000 m/sec.



Hình 3.7. Đồ thị biểu diễn sự phân bố năng lượng của các phân tử khí O_2 ở các nhiệt độ khác nhau.

Ở những nhiệt độ khác nhau, đường cong có dạng khác nhau. Hình (3–7) cho thấy sự phân bố các phân tử thay đổi như thế nào khi tăng nhiệt độ.

Cực đại chuyển về phía có tốc độ lớn và đường cong phân bố được mở rộng ra. Ở 300^oC chẳng hạn, phần diện tích gạch chéo ứng với số phân tử có tốc độ từ 800 – 1000 m/sec bây giờ tăng lên rất nhanh chóng.

Vì tốc độ của các phân tử gắn liền với động năng của chúng $\left(E = \frac{1}{2}mv^2\right)$ nên đường cong phân bố năng lượng của các phân tử cũng tương tự đường cong phân bố tốc độ.

– Năng lượng hoạt động hoá

Các phân tử có tốc độ lớn dĩ nhiên là có động năng cao và trong phản ứng chỉ có những phân tử có động năng tối thiểu E_a nào đó mới gây nên những va chạm có hiệu quả.

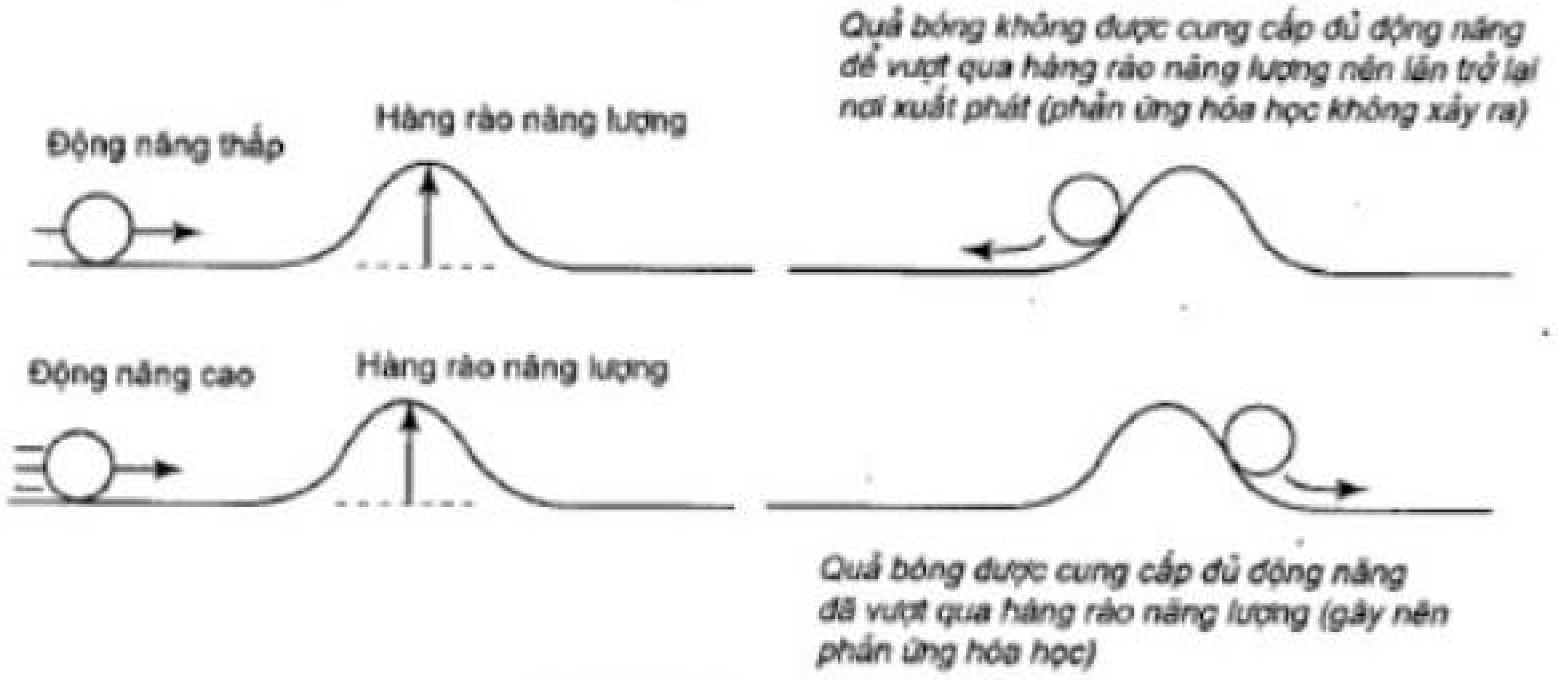
Ở nhiệt độ thường, dưới đường cong phân bố ta thấy những phân tử có động năng bằng hoặc lớn hơn E_a rất ít, do đó rất ít phân tử có đủ điều kiện để gây ra phản ứng mặc dù chúng vẫn thường xuyên va chạm nhau.

Khi nhiệt độ tăng, đường cong phân bố được mở rộng ra và diện tích dưới đường cong ứng với những phân tử có năng lượng lớn hơn E_a tăng lên rất nhanh chóng (tăng nhanh hàng nghìn lần so với việc tăng số lần va chạm). Như vậy, khi nhiệt độ tăng, càng nhiều phân tử thoả mãn những tiêu chuẩn của phản ứng, gây ra những va chạm có hiệu quả, do đó tốc độ phản ứng tăng lên nhanh chóng.

Năng lượng tối thiểu cần cung cấp cho các phân tử (cao hơn động năng trung bình của chúng) để gây ra những va chạm có hiệu quả làm cho phản ứng có thể xảy ra gọi là *năng*

https://tieulun.hopto.org

lượng hoạt động hoá, thường gọi tắt là *năng lượng hoạt hoá*, kí hiệu là E_a. Năng lượng hoạt hoá là yếu tố quan trọng nhất trong việc xác định tốc độ của phản ứng hoá học.



Hình 3.8. Năng lượng hoạt hoá.
Sự tương đồng giữa một hệ cơ học đơn giản và phản ứng hoá học.

Theo lí thuyết của Macxoen và Bonman, nếu trong hệ có một số rất lớn phân tử (N_o) và có N phân tử có năng lượng lớn hơn năng lượng hoạt hoá E_a thì tỉ số phân tử hoạt động (f) là :

$$f = \frac{N}{N_0} = D.C^{-E_a/RT} \qquad \text{D là một hằng số}$$

Từ công thức trên ta thấy : E_a càng nhỏ, T càng lớn thì tỉ số phân tử hoạt động f càng lớn.

Bảng 3.2 sau đây cho thấy *ảnh hưởng của E_a và T đến f* :

BẢNG 3.2

E_a (kJ/mol)	f (ở T = 298 K)	T	f (với E_a = 50 kJ/mol)
50	$1,70 \times 10^{-9}$	25°C (298K)	$1,70 \times 10^{-9}$
75	$7,03 \times 10^{-14}$	35°C (308K)	$3,29 \times 10^{-9}$
100	$2,90 \times 10^{-18}$	45°C (318K)	$6,12 \times 10^{-9}$

Ta lại biết hằng số tốc độ phản ứng (do đó tốc độ phản ứng) tỉ lệ với tỉ số phân tử hoạt động nên ta có :

$$k = A.e^{-E_a/RT} \qquad \text{A là một hằng số}$$

Ta thử vận dụng công thức trên để xét xem tốc độ phản ứng tăng lên bao nhiêu lần khi nhiệt độ tăng 10°, chẳng hạn từ 300 K đến 310 K với một phản ứng có năng lượng hoạt hoá là 50 kJ/mol (hay 12 kcal/mol).

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\log\frac{k_2}{k_1} = -\frac{50000\ \text{J.mol}^{-1}}{(2,303)(8,314\ \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})}\left(\frac{1}{310\ \text{K}} - \frac{1}{300\ \text{K}}\right)$$

$$\frac{k_2}{k_1} = 1,91 \simeq 2 \ \text{(tốc độ phản ứng tăng gần gấp đôi)}$$

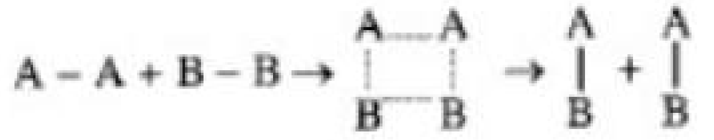
Ghi chú. Các nhà hoá học dùng quy tắc kinh nghiệm : Khi nhiệt độ tăng 10 °C, tốc độ phản ứng tăng gấp đôi. Cần cẩn thận khi dùng quy tắc này vì tốc độ phản ứng còn phụ thuộc E_a.

– *Thuyết trạng thái chuyển tiếp* (hay trạng thái trung gian)

Theo thuyết trạng thái trung gian thì khi phản ứng xảy ra, các chất phản ứng đi qua một trạng thái trung gian có năng lượng cao, không bền, gọi là *trạng thái chuyển tiếp* trước khi tạo thành sản phẩm.

Chẳng hạn : Ta có phản ứng $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$

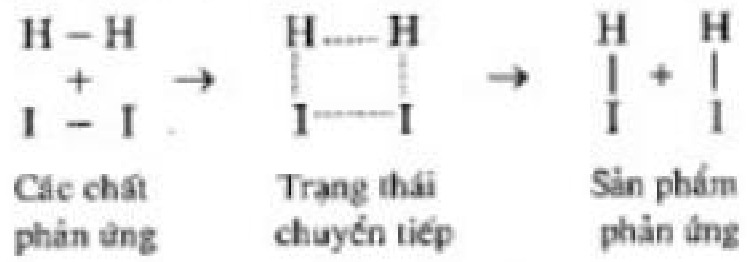
Tiến trình phản ứng xảy ra như sau :



Cụ thể đối với phản ứng :

$$H_2(k) + I_2(k) \rightarrow 2HI(k)$$

Tiến trình phản ứng :



Cấu hình trung gian của các nguyên tử trong phức H_2I_2 khác với các phân tử H_2 và I_2, khác cả với phân tử HI, ở đó các liên kết cũ bị "phá vỡ nửa chừng", các liên kết mới được "hình thành nửa chừng", bán sản phẩm đó hay cấu hình phân tử ở trạng thái trung gian được gọi là *phức hoạt động*. Việc hình thành phức hoạt động cần tiêu tốn một năng lượng E_a để thắng tương tác đẩy (gọi một cách hình ảnh là hàng rào năng lượng) gây ra do lớp vỏ electron của các nguyên tử lại gần nhau.

Hiệu năng lượng của phức hoạt động và năng lượng của các chất phản ứng cũng chính là năng lượng hoạt hoá... Vậy cụ thể hơn, năng lượng hoạt hoá là năng lượng cần thiết làm biến dạng liên kết của các chất phản ứng, biến chúng thành phức hoạt động.

Vì các phân tử phản ứng còn chưa bị phân huỷ hết mà đã bắt đầu hình thành liên kết mới đối với sản phẩm phản ứng nên dĩ nhiên là năng lượng hoạt hoá nhỏ hơn năng

https://tieulun.hopto.org

lượng cần thiết để phá huỷ hoàn toàn tất cả liên kết trong các chất phản ứng. Trong phản ứng trên, năng lượng hoạt hoá là 170 kJ, còn năng lượng phá huỷ các liên kết H–H, I–I là 586 kJ. Vì vậy sự tạo thành trạng thái trung gian thuận lợi hơn về mặt năng lượng và phổ biến đối với đại đa số các quá trình.

Trên hình vẽ sau trình bày sơ đồ năng lượng của phản ứng tổng hợp HI nói trên. Trên trục tung, đặt năng lượng chung của hệ H_2, I_2, HI. Trên trục hoành đặt "tiến trình phản ứng" đặc trưng gần đúng sự thay đổi khoảng cách của các tiểu phân tương tác.

Khi các phân tử H_2 và I_2 lại gần nhau, năng lượng của hệ tăng do sự đẩy lẫn nhau của các nguyên tử trong phân tử. Toàn hệ bao giờ cũng có khuynh hướng chuyển sang trạng thái có năng lượng thấp nhất. Vì vậy các phân tử H_2 và I_2 không đủ năng lượng sẽ tản ra mọi phía, còn các phân tử có đủ năng lượng cần thiết sẽ va chạm mạnh vào nhau làm cho lớp vỏ electron của phân tử này xâm nhập vào phạm vi ảnh hưởng của phân tử kia và sau một thời gian sẽ xảy ra sự tổ hợp obitan của tất cả bốn nguyên tử và tạo thành chất trung gian H_2I_2. Phức này không bền do đó nó ứng với trạng thái năng lượng cao nên bị phân huỷ thành hai phân tử HI có dự trữ năng lượng thấp nhất trong hệ.

Nếu sơ đồ năng lượng của phản ứng được xây dựng ở điều kiện áp suất không đổi thì tổng năng lượng của các phân tử H_2 và I_2 là $H_{(1)}$ và tổng năng lượng của các phân tử HI là $H_{(2)}$

$\Delta H = H_{(2)} - H_{(1)}$ chính là nhiệt của phản ứng.

Đối với phản ứng trên :

$$H_{2(k)} + I_{2(k)} \rightarrow 2HI_{(k)} \qquad \Delta H^o_{298} = -13 kJ/mol$$

Sơ đồ năng lượng của phản ứng trình bày hai đường cong :

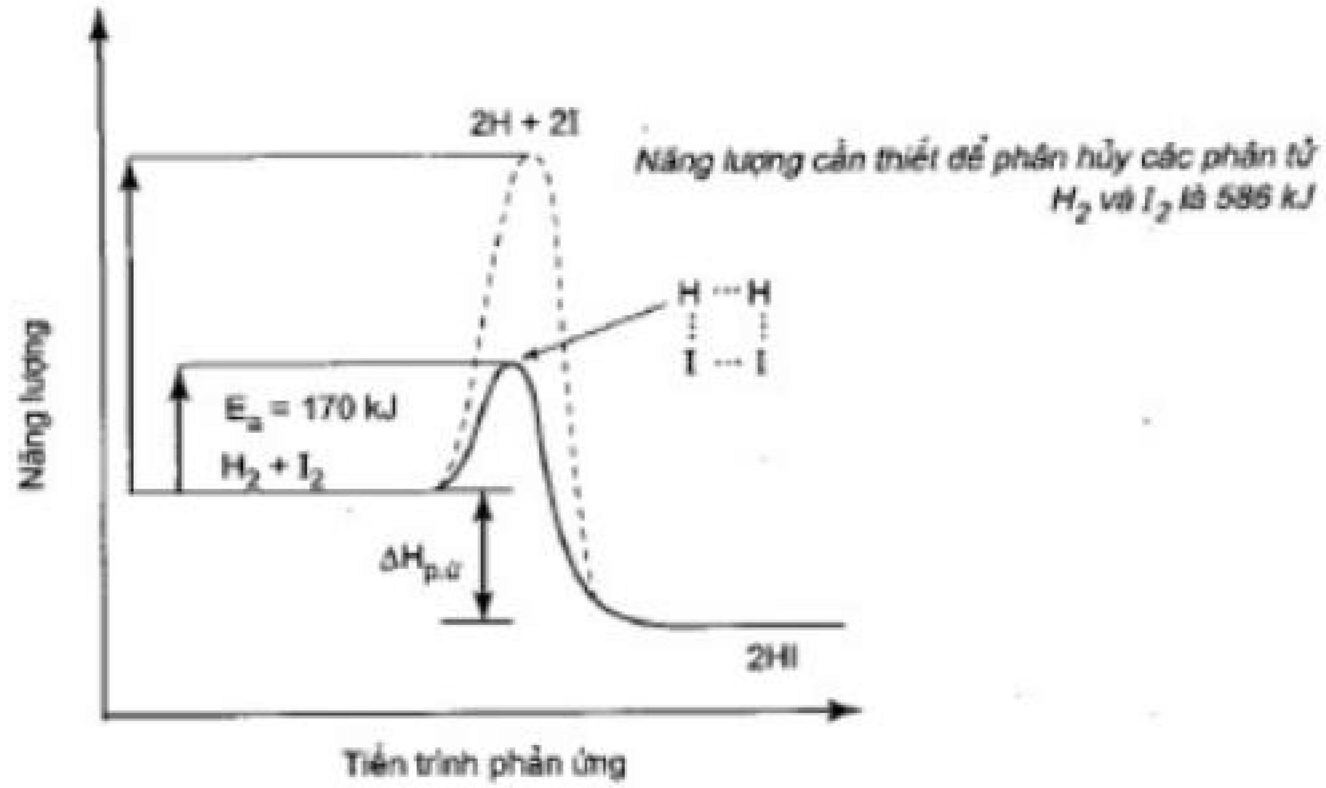
– Nếu để thực hiện phản ứng mà phải phân huỷ các phân tử H_2 và I_2 chứ không phải làm yếu các liên kết thì cần phải tiêu tốn 586kJ (trường hợp này ứng với đường chấm chấm).

– Trên thực tế, vì có sự tạo thành phức hoạt động H_2I_2 nên chỉ cần cung cấp cho hệ 170 kJ (năng lượng hoạt hoá). Trường hợp này ứng với đường đậm.

Điều quan trọng cần lưu ý là dù phản ứng đi theo đường nào (đường đậm hay đường chấm chấm) thì nhiệt của phản ứng vẫn không đổi.

$$\Delta H^o_{298} = -13 kJ/mol$$

Như vậy, trong các biến đổi hoá học, khi chuyển từ trạng thái năng lượng đầu sang trạng thái năng lượng cuối, hệ phải vượt qua một hàng rào năng lượng E_a gây ra bởi tương tác đẩy của lớp vỏ electron của các tiểu phân khi lại gần nhau. Năng lượng cần cung cấp cho hệ để vượt qua hàng rào đó là năng lượng hoạt hoá.



Hình 3.9. Ảnh hưởng của sự tạo thành phức hoạt động H_2I_2 đối với sự giảm năng lượng hoạt hoá của phản ứng $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$.

Năng lượng hoạt hoá và tốc độ phản ứng.

Như trên đã nhận xét, trong công thức tính hằng số tốc độ phản ứng

$$k = A.e^{-E_a/RT}$$

ta thấy, vì E_a là số mũ của luỹ thừa nên sự tăng giảm giá trị của E_a không lớn cũng ảnh hưởng nhiều đến tốc độ phản ứng.

Đối với một phản ứng hoá học, năng lượng hoạt hoá E_a càng nhỏ, tốc độ phản ứng càng lớn.

(Cũng tương tự như mức đặt độ cao của xà ngang càng thấp thì càng có nhiều vận động viên vượt qua)

Đối với những *phản ứng diễn ra rất nhanh*, năng lượng hoạt động hoá phải nhỏ so với động năng trung bình của các phân tử. Ở đây, hầu như mọi phân tử đều có đủ dự trữ năng lượng và đa số các va chạm đều có hiệu quả.

Đối với những *phản ứng mà tốc độ ít phụ thuộc vào nhiệt độ* thì năng lượng hoạt hoá thường cũng nhỏ. Chẳng hạn tốc độ của nhiều phản ứng kết tủa thường diễn ra nhanh, ít thay đổi theo nhiệt độ.

Phản ứng giữa các chất phân cực thường nhanh hơn là giữa các chất không phân cực. Ví dụ :

$$HCl_{(k)} + NH_{3(k)} \rightarrow NH_4Cl_{(r)}$$

Ở đây, do có sự hút nhau giữa các cực trái dấu, thời gian va chạm tăng lên.

Ngược lại, phản ứng giữa các chất có liên kết cộng hoá trị thường có năng lượng hoạt hoá cao do đó có tốc độ phản ứng nhỏ. Thực tế, phản ứng giữa các hợp chất hữu cơ thường diễn ra chậm.

https://tieulun.hopto.org

Đối với các *phản ứng mà tốc độ thay đổi nhiều theo nhiệt độ* năng lượng hoạt hoá thường lớn. Chẳng hạn phản ứng tổng hợp nước từ hiđro và oxi đã nói ở trên. Nhiều phản ứng xảy ra trong quá trình chế biến thức ăn cũng có năng lượng hoạt hoá cao. Do đó nếu nấu thức ăn trong nồi áp suất thì sẽ chóng "nhừ", vì như vậy nhiệt độ sẽ tăng cao hơn.

Đối với một phản ứng cho trước, làm thế nào giảm được năng lượng hoạt hoá để tăng tốc độ phản ứng là một trong những vấn đề quan trọng nhất của hoá học hiện đại.

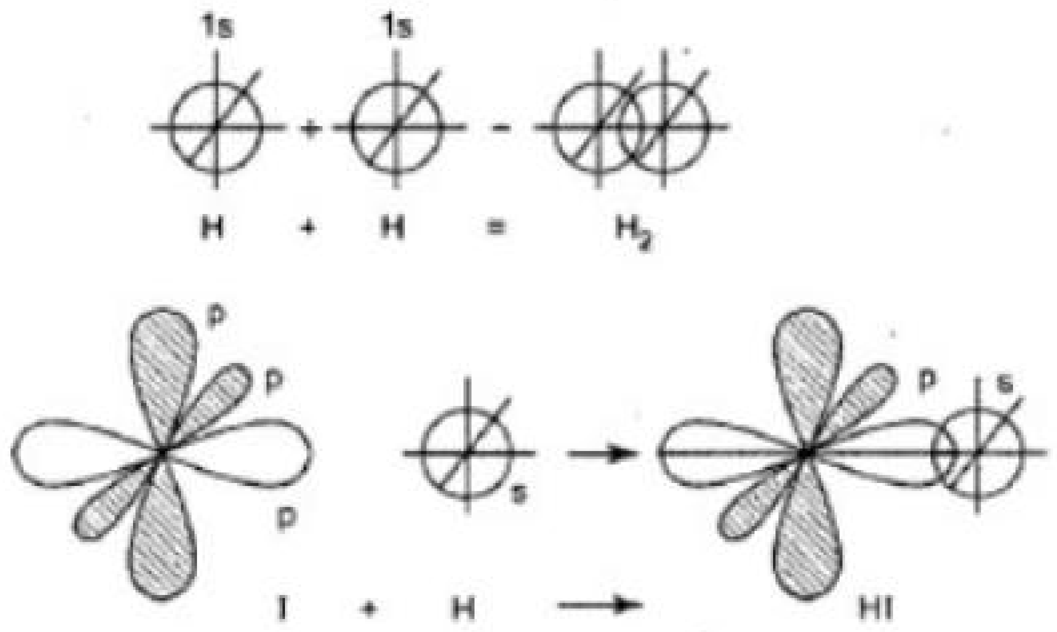
Trên thực tế, có những trường hợp các chất phản ứng có đủ, thậm chí có dư dự trữ năng lượng để trở thành phức hoạt động mà phản ứng vẫn không xảy ra.

Điều đó được giải thích ra sao ?

2.3.3. Entropi hoạt hoá

Để thực hiện được phản ứng, chẳng những nồng độ và năng lượng của các phân tử có vai trò quan trọng mà còn có yếu tố kích thước, hình dạng và sự xoay hướng của các phân tử trong lúc va chạm nữa. Không phải mọi va chạm của các phân tử có năng lượng bằng hoặc lớn hơn năng lượng hoạt động hoá đều dẫn tới tương tác hoá học.

Ta hãy xét sự va chạm của hai nguyên tử hiđro. Mật độ electron trong mỗi nguyên tử được phân bố đều trên mặt cầu và vì vậy các nguyên tử hiđro va chạm vào nhau ở bất cứ vị trí nào cũng đều như nhau. Sự phủ obitan có thể xảy ra ở bất kì vị trí nào (hình 3.10).



Hình 3.10. Sự xoay hướng cần thiết của các nguyên tử để phản ứng có thể xảy ra.

Nếu ta cho nguyên tử hiđro và halogen tiến lại gần nhau thì các vị trí tiếp xúc của chúng có khác nhau. Mật độ electron của các obitan hoá trị của nguyên tử halogen được phân bố một cách phức tạp hơn. Trên hình 3 – 10 hai obitan p, mỗi obitan có hai electron ghép đôi (phần gạch chéo). Obitan còn lại chỉ chứa một electron (phần không gạch chéo). Chỉ obitan này mới có khả năng phủ với obitan s của nguyên tử hiđro tạo nên liên kết hoá học. Nếu nguyên tử hiđro lại gần hai obitan kia, sự phủ các obitan không xảy ra và không có phản ứng hoá học. Tình hình lại càng phức tạp hơn nếu phân tử hiđro và phân tử haloglen lại gần nhau. Sự xoay hướng ở đây lại càng đòi hỏi nghiêm ngặt hơn.

Xác suất của sự xoay hướng cần thiết để cho phản ứng xảy ra khi các tiểu phân va chạm nhau là :

$$W = \frac{\text{số cách xoay hướng dẫn tới tương tác}}{\text{tổng số cách xoay hướng có thể có}}$$

Theo Bonman, entropi hoạt hoá S đối với một phân tử là :

$S_a = k \ln \omega$ k là hằng số Bonman

Nhân S với số Avogadro N_o, ta được entropi hoạt hoá đối với một mol phân tử.

$$S/_{mol} = S_a.N_o = N_o k \ln \omega = R \ln \omega$$

R là hằng số khí.

Như vậy, xác suất của sự xoay hướng cần thiết là :

$$\omega = e^{S_a/R}$$

Xác suất của sự xoay hướng cần thiết để phản ứng xảy ra càng lớn thì tốc độ phản ứng càng lớn. Như vậy tốc độ phản ứng v tỉ lệ với $e^{S_a/R}$.

Như đã biết, tốc độ phản ứng v cũng tỉ lệ với $e^{-E_a/RT}$. Do đó tốc độ phản ứng v tỉ lệ với tích :

$$v \sim e^{-E_a/RT}.e^{S_a/R}$$

$v = Z.e^{-E_a/RT}.e^{S_a/R}$ Z là hệ số tỉ lệ.

Trong công thức trên, thừa số $e^{S_a/R}$ được gọi là *thừa số không gian*, trong đó không có mặt nhiệt độ bởi vì nhiệt độ không ảnh hưởng tới sự xoay hướng cần thiết của các phân tử.

Như vậy, *đối với một phản ứng hoá học, năng lượng hoạt hoá càng thấp, entropi hoạt hoá càng cao và nhiệt độ càng lớn thì càng có lợi cho tốc độ phản ứng.*

2.4. Ảnh hưởng của xúc tác

Trong nhiều trường hợp người ta cần tăng tốc độ của phản ứng. Trong công nghiệp, tốc độ phản ứng quy định giá thành của sản phẩm. Như phần trên đã thấy, muốn tăng tốc độ phản ứng cần tăng nhiệt độ nhưng giá nhiên liệu thì đắt, hơn nữa nhiều chất lại bị phân huỷ ở nhiệt độ cao. Vì vậy, bên cạnh các biện pháp đã nêu trong các phần trên, người ta dùng xúc tác, một chất làm tăng tốc độ phản ứng, với một lượng rất nhỏ, lại không bị tiêu hao sau phản ứng (Tuy vậy, chỉ riêng ở Mỹ hàng năm cũng đã sản xuất tới 3 triệu tấn chất xúc tác công nghiệp).

2.4.1. Vai trò của chất xúc tác

Như ta đã biết, theo định nghĩa hình thức được chấp nhận thì chất xúc tác là những chất làm tăng tốc độ phản ứng nhưng sau phản ứng thành phần hoá học vẫn không đổi.

Trên thực tế định nghĩa trên có nhiều hạn chế.

https://tieulun.hopto.org

Các quan điểm lí thuyết và các dữ kiện thực nghiệm đều xác nhận rằng, các chất xúc tác đều có tham gia theo một cách nào đó vào các phản ứng.

Tác dụng nâng cao tốc độ phản ứng của chất xúc tác là do :

– Chất xúc tác tái tạo thành với các chất phản ứng một phức hoạt động có năng lượng thấp hơn trường hợp không có xúc tác.

– Tạo ra một con đường phản ứng mới, diễn ra theo nhiều giai đoạn đơn giản hơn.

– Tạo ra một sự xoay hướng có lợi nhất về mặt hình học khi va chạm.

Như vậy, vai trò của chất xúc tác chủ yếu là *làm giảm năng lượng hoạt hoá, làm tăng entropi hoạt hoá*, kết quả là làm tăng tốc độ phản ứng, đặc biệt quan trọng đối với những phản ứng mà nhiệt độ cao không có lợi.

Ví dụ ta xét một *phản ứng không xúc tác* diễn ra theo cơ chế một giai đoạn, xảy ra do sự va chạm của hai phân tử :

$$A + B \rightarrow \text{sản phẩm (chậm)}$$

Cho một chất xúc tác vào phản ứng trên, các chất phản ứng tương tác với chất xúc tác tạo ra một tiến trình phản ứng gồm hai giai đoạn :

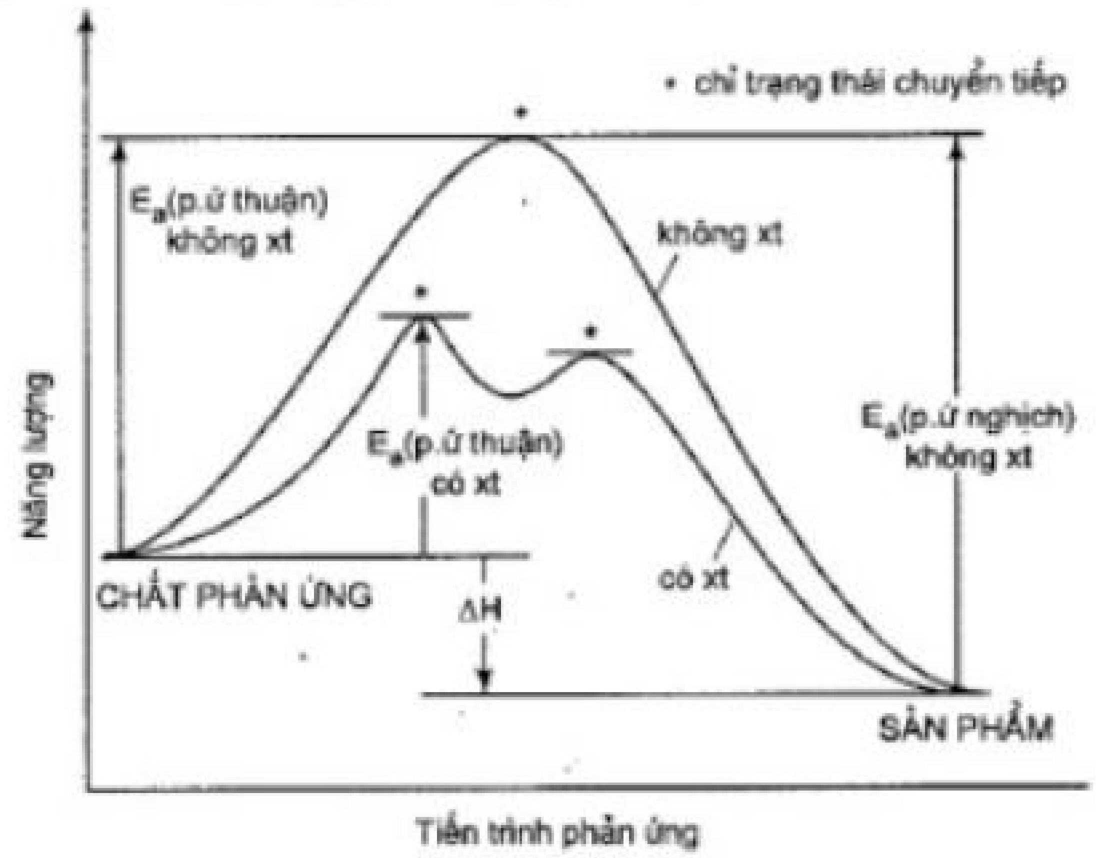
Quá trình 1 $\quad A + \text{xúc tác} \rightarrow X$ (nhanh)

Quá trình 2 $\quad X + B \rightarrow \text{sản phẩm} + \text{xúc tác}$ (nhanh hơn)

Nếu tổ hợp hai phương trình trên thì thấy *chất xúc tác không bị tiêu hao* và năng lượng hoạt hoá của hai quá trình 1 và 2 đều thấp hơn năng lượng hoạt hoá của tiến trình phản ứng không có xúc tác.

Nhìn kỹ hơn thì thấy năng lượng hoạt hoá của quá trình 2 nhỏ hơn quá trình 1 nên tốc độ phản ứng của quá trình 2 lớn hơn của quá trình 1.

Dưới đây là sơ đồ năng lượng của một phản ứng có xúc tác và không có xúc tác.



Hình 3.11. Sơ đồ năng lượng của một phản ứng có xúc tác và không có xúc tác.

Sơ đồ năng lượng trên thể hiện được hai điểm thiết yếu của xúc tác :

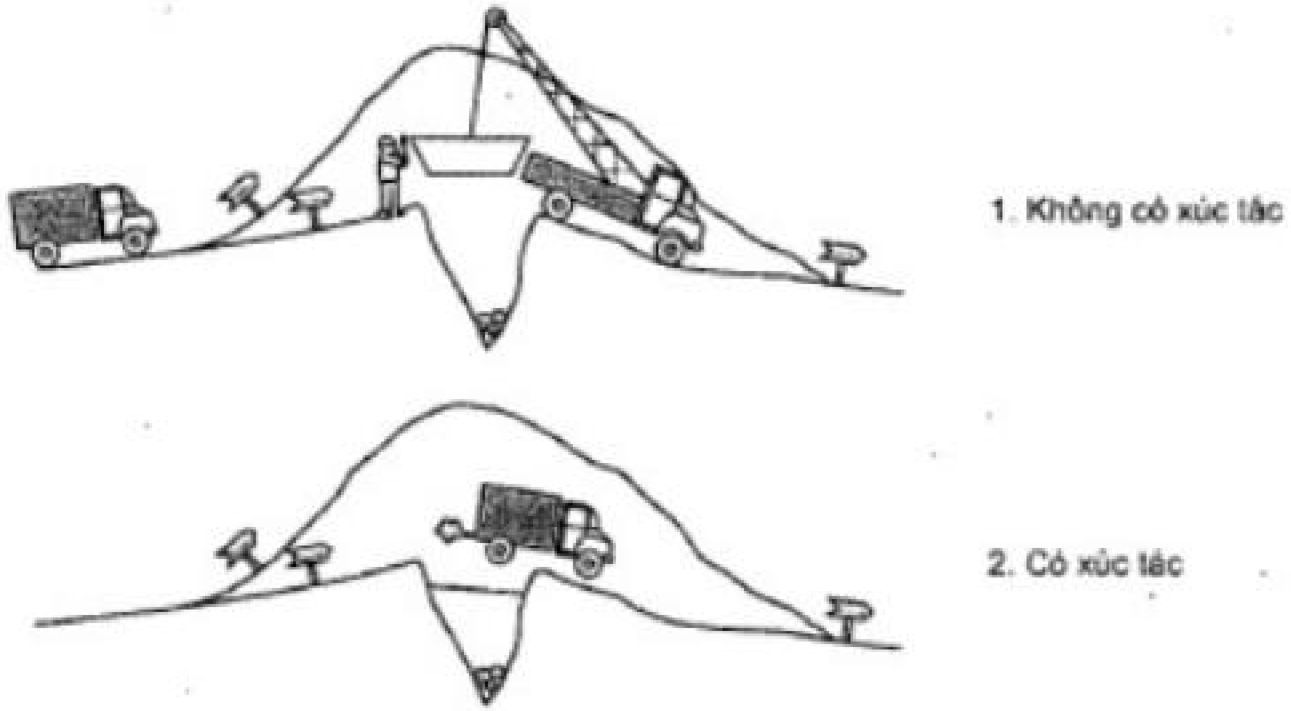
1. Chất xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng bằng cách thay cơ chế phản ứng một giai đoạn bằng cơ chế phản ứng hai giai đoạn có năng lượng hoạt hoá thấp hơn (E_a của phản ứng không xúc tác cao hơn E_a của phản ứng có xúc tác).

Đối với phản ứng có xúc tác : E_a của quá trình 1 cao hơn của quá trình 2 nên tốc độ phản ứng của quá trình 2 lớn hơn của quá trình 1.

2. Chất xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng thuận và phản ứng nghịch với mức độ như nhau. Một phản ứng có xúc tác *không tăng thêm sản phẩm phản ứng* so với phản ứng không có xúc tác nhưng nó *tạo ra sản phẩm nhanh hơn*.

Nói khác đi, chất xúc tác không làm thay đổi thành phần của hỗn hợp khi cân bằng (không thay đổi giá trị của hằng số cân bằng) mà chỉ làm cho phản ứng nhanh đạt tới trạng thái cân bằng.

Hình vẽ dưới đây minh hoạ tác dụng của chất xúc tác bằng hình ảnh.



Hình 3.12. Chất xúc tác của một phản ứng tạo ra một con đường mới có hàng rào năng lượng thấp hơn.

2.4.2. Xúc tác đồng thể, xúc tác dị thể

Người ta phân biệt hai kiểu xúc tác : xúc tác đồng thể và xúc tác dị thể tuỳ thuộc vào chỗ chất xúc tác có cùng pha với các chất phản ứng và sản phẩm phản ứng hay không.

Chất xúc tác đồng thể là những chất tồn tại cùng pha với các chất phản ứng và sản phẩm phản ứng. Chất xúc tác đồng thể có thể là chất khí, chất lỏng hay chất rắn hoà tan.

Chất xúc tác dị thể là những chất khác pha với các chất phản ứng và sản phẩm phản ứng. Chất xúc tác dị thể thường là chất rắn còn các chất phản ứng được hoà tan trong dung môi hoặc là ở thể khí.

Sau đây là một số ví dụ về xúc tác đồng thể và dị thể.

https://tieulun.hopto.org

A – Xúc tác đồng thể

– ***Ví dụ 1 :*** Phản ứng phân huỷ H_2O_2.

$$2H_2O_{2(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(k)}$$

– Ở 20 °C, không có xúc tác, phản ứng trên diễn ra rất chậm (có thể giữ trong vài tháng) với năng lượng hoạt hoá là 76 kJ/mol.

– Nếu thêm vào một ít muối iođua làm xúc tác thì phản ứng diễn ra nhanh hơn nhiều bởi vì năng lượng hoạt hoá được hạ thấp, bây giờ chỉ còn là 57 kJ/mol.

Vai trò của ion I^- là tạo ra iođit IO^- một chất trung gian rất hoạt động.

Quá trình sơ cấp 1

$$H_2O_{2(aq)} + I^-_{(aq)} \xrightarrow{k_1} IO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

Quá trình sơ cấp 2

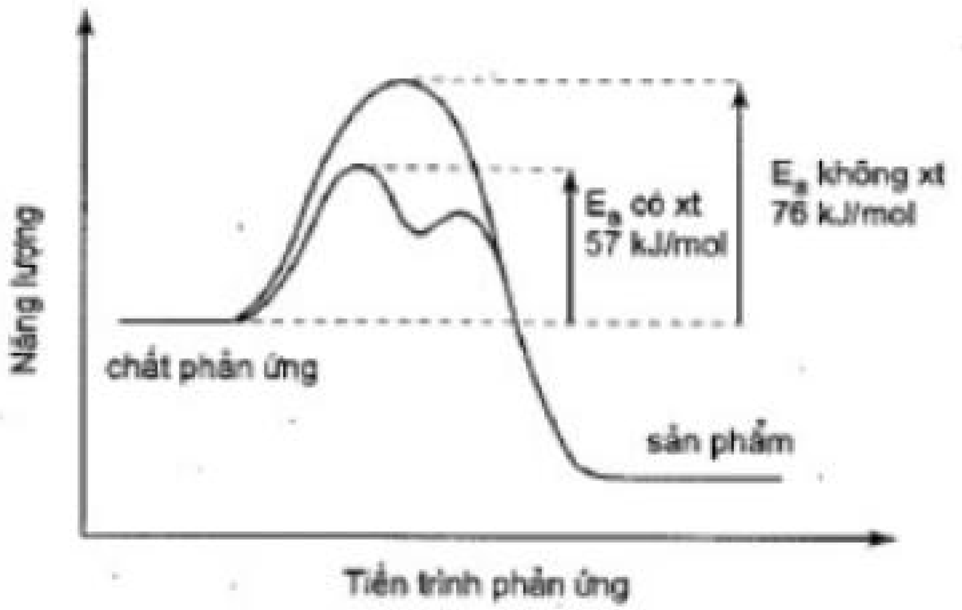
$$H_2O_{2(aq)} + IO^-_{(aq)} \xrightarrow{k_2} I^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} + O_{2(k)}$$

Phản ứng chung : $2H_2O_{2(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(k)}$ *

Các ion IO^- được tạo ra tác dụng nhanh chóng với các phân tử H_2O_2 để tạo ra O_2, H_2O và tái sinh ra chất xúc tác I^-.

Ion I^- làm tăng tốc độ phản ứng nhưng không bị tiêu thụ trong quá trình.

Ion I^- làm tăng tốc độ phản ứng bằng cách tạo ra một cơ chế phản ứng có năng lượng hoạt hoá thấp hơn.



Hình 3.13. Sơ đồ năng lượng của phản ứng phân huỷ H_2O_2.

* Nếu thêm một mảnh bọt biển hay cát vào dung dịch H_2O_2, phản ứng phân huỷ H_2O_2 diễn ra nhanh chóng, ta quan sát thấy ngay O_2 bay ra (xúc tác dị thể).

– ***Ví dụ 2 :*** Ion Ceri Ce^{4+} là một tác nhân oxi hoá quan trọng trong phòng thí nghiệm, được dùng nhiều trong chuẩn độ oxi hoá – khử. Chẳng hạn ion Ce^{4+} oxi hoá ion tali I (Tl^+) trong dung dịch

$$2Ce^{4+} + Tl^+ \rightarrow 2Ce^{3+} + Tl^{3+}$$

Phản ứng này diễn ra rất chậm bởi vì muốn lấy cùng một lúc 2 electron của ion Tl^+ cần phải có sự va chạm đồng thời của 3 ion (2 ion Ce^{4+} và 1 ion Tl^+) cùng mang điện tích dương. Điều đó rất khó xảy ra.

Tuy nhiên, nếu thêm một lượng rất nhỏ một muối có chứa ion Mn^{2+} thì phản ứng sẽ diễn ra nhanh chóng.

$$2Ce^{4+} + Tl^+ \xrightarrow{Mn^{2+}} 2Ce^{3+} + Tl^{3+}$$

Phản ứng có xúc tác diễn ra theo cơ chế sau :

$Ce^{4+} + Mn^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Mn^{3+}$	quá trình 1
$Ce^{4+} + Mn^{3+} \rightarrow Ce^{3+} + Mn^{4+}$	quá trình 2
$Mn^{4+} + Tl^+ \rightarrow Mn^{2+} + Tl^{3+}$	quá trình 3
$2Ce^{4+} + Tl^+ \rightarrow 2Ce^{3+} + Tl^{3+}$	Phản ứng chung

Một số ion Mn^{2+} được tiêu thụ trong quá trình 1 lại được tái sinh trong quá trình 3 để rồi lại tiếp tục phản ứng. Ion Mn^{3+} được tạo ra ở quá trình 1 bị tiêu thụ hết ở quá trình 2 ; ion Mn^{4+} được tạo ra ở quá trình 2 cũng bị tiêu thụ hết ở quá trình 3 ; các ion Mn^{3+} và Mn^{4+} là những *chất trung gian.*

Như vậy, sự có mặt của ion Mn^{2+} tạo ra một cơ chế mới, một con đường mới cho phản ứng. Quá trình đòi hỏi sự va chạm đồng thời của 3 ion tích điện cùng dấu ít khả năng xảy ra được (vì có E_a rất cao) được thay bằng 3 giai đoạn đòi hỏi sự va chạm của 2 ion xảy ra nhanh hơn (do có E_a thấp hơn).

– ***Ví dụ 3 :***

Phản ứng oxi hoá axit oxalic bằng ion pemanganat.

$$2MnO^-_{4(aq)} + 6H_3O^+_{(aq)} + 5H_2C_2O_{4(aq)} \xrightarrow{chậm} 2Mn^{2+}_{(aq)} + 10CO_{2(k)} + 14H_2O_{(l)}$$

$$3Mn^{2+}_{(aq)} + 2MnO^-_{4(aq)} + 2H_2O_{(l)} \xrightarrow{nhanh} 5MnO_{2(r)} + 4H^+_{(aq)} \quad (1)$$

$$MnO_{2(r)} + H_2C_2O_{4(aq)} + 2H^+_{(aq)} \xrightarrow{nhanh} 2CO_{2(k)} + Mn^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \quad (2)$$

Thoạt đầu, phản ứng giữa MnO_4^- và $H_2C_2O_4$ diễn ra chậm, sau đó sự xuất hiện của ion Mn^{2+} cho phép thực hiện phản ứng (1) và (2). Phản ứng oxi hoá axit oxalic diễn ra nhanh hơn.

https://tieulun.hopto.org

Ở đây, ion Mn^{2+} là chất xúc tác.

Nếu ban đầu, cho một ít muối Mn^{2+} làm xúc tác vào hỗn hợp phản ứng $\left(MnO_4^-, H_2C_2O_4, H_2SO_4\right)$ thì phản ứng diễn ra nhanh ngay từ đầu.

Khi một phản ứng hoá học được xúc tác bởi một trong những sản phẩm của phản ứng, ta nói rằng *phản ứng tự xúc tác*.

– ***Ví dụ 4 :***

Oxi hoá ion iođua bằng peroxođisunfat :

$$S_2O_{8(aq)}^{2-} + 2I_{(aq)}^- \rightarrow 2SO_{4(aq)}^{2-} + I_{2(aq)}$$

Phản ứng diễn ra chậm

Cho ion Fe^{2+} làm xúc tác, phản ứng diễn ra như sau với tốc độ nhanh hơn nhiều :

$$S_2O_{8(aq)}^{2-} + \boxed{\begin{array}{c} 2Fe_{(aq)}^{2+} \\ \text{chất xt} \\ \text{tham gia pứ} \end{array}} \rightarrow 2SO_{4(aq)}^{2-} + 2Fe_{(aq)}^{3+}$$

$$2Fe_{(aq)}^{3+} + 2I_{(aq)}^- \rightarrow I_{2(aq)} + \boxed{\begin{array}{c} 2Fe_{(aq)}^{2+} \\ \text{chất xt được} \\ \text{tái sinh} \end{array}}$$

Phản ứng chung : $S_2O_{8(aq)}^{2-} + 2I_{(aq)}^- \rightarrow 2SO_{4(aq)}^{2-} + I_{2(aq)}$

Bốn ví dụ trên đều là những phản ứng trong dung dịch, sau đây là ví dụ về hỗn hợp phản ứng và chất xúc tác đều là chất khí.

– ***Ví dụ 5 :***

Trước đây, trong công nghiệp sản xuất axit sunfuric, người ta oxi hoá khí lưu huỳnh đioxit bằng oxi để tạo thành lưu huỳnh trioxit với xúc tác là khí nitơ đioxit.

Các phương trình phản ứng xảy ra như sau :

$$2SO_{2(k)} + O_{2(k)} \rightarrow 2SO_{3(k)} \text{ chậm}$$

Khi có xúc tác NO_2 :

$$\left.\begin{array}{l} 2SO_{2(k)} + 2NO_{2(k)} \rightarrow 2SO_{3(k)} + 2NO_{(k)} \\ 2NO_{(k)} + O_{2(k)} \rightarrow 2NO_{2(k)} \end{array}\right\} \text{nhanh}$$

Phản ứng chung : $2SO_{2(k)} + O_{2(k)} \rightarrow 2SO_{3(k)}$

Nhận xét :

Qua 5 ví dụ trên ta thấy :

– Chất xúc tác tham gia vào phản ứng ở các giai đoạn đầu để tạo ra các sản phẩm trung gian rồi lại được tái sinh ở các giai đoạn cuối.

– Chất xúc tác không có mặt trong phương trình phản ứng chung (phương trình tỉ lượng).

Nhận xét trên cũng đúng đối với các trường hợp xúc tác dị thể sau đây.

B – Xúc tác dị thể

Xúc tác dị thể diễn ra trong các hệ gồm hai pha, thường chất phản ứng ở pha khí và chất xúc tác ở pha rắn. Vì phản ứng xảy ra trên bề mặt chất xúc tác nên người ta thường chọn các chất xúc tác rắn có bề mặt rất phát triển do chia nhỏ như bột platin hoặc có cấu tạo xốp như than hoạt tính (cụ thể bột platin có diện tích 30 m^2/g ; có những chất có bề mặt tiếp xúc tới 5000 m^2/g).

Tác dụng xúc tác ở đây là do sự thay đổi trạng thái phân tử của các chất phản ứng khi va chạm vào bề mặt chất xúc tác : do tương tác tĩnh điện, chúng bị hút vào và tạo ra một liên kết yếu "chất xúc tác – chất phản ứng". Người ta nói chất phản ứng bị *hấp phụ*. Sự hấp phụ làm yếu liên kết trong nội bộ phân tử chất phản ứng. Mặt khác, sự hấp phụ làm tăng nồng độ chất phản ứng trên bề mặt xúc tác, tạo ra một sự xoay hướng thuận lợi cho va chạm có hiệu quả.

Trên thực tế, xúc tác dị thể làm tăng tốc độ phản ứng một cách rất có hiệu quả.

• Chẳng hạn *phản ứng phân huỷ hiđro iođua* :

$$H - I_{(k)} + H - I_{(k)} \rightarrow H_{2(k)} + I_{2(k)} \qquad \Delta H_{298}^o = 26{,}5 \text{ kJ/mol}$$

Năng lượng hoạt hoá là 184 kJ/mol. Song trên bề mặt xúc tác *platin*, năng lượng hoạt hoá giảm xuống còn 104,6kJ/mol ; trên bề mặt *vàng* chỉ còn 58,5 kJ/mol.

• *Phản ứng giữa hiđro và oxi :*

$$H_{2(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow H_2O_{(k)} \qquad \Delta H^o = -241{,}8 \text{ kJ/mol}$$

Hỗn hợp các khí này có thể giữ bao lâu cũng được, giữa chúng không xảy ra phản ứng rõ rệt nào mặc dù phản ứng toả nhiệt mạnh. Song nếu cho các khí đó kết hợp với nhau trên bề mặt *bột platin*, chúng sẽ bốc cháy tạo thành ngọn lửa.

Ở đây, tần số dao động của các phân tử thay đổi tới mức là các phân tử H_2 bị hấp phụ trên bề mặt platin bị phân huỷ thành nguyên tử có đủ năng lượng hoạt hoá để tham gia phản ứng khi va chạm với các phân tử oxi.

Sự đầu độc chất xúc tác

Thực tế cho biết, trên bề mặt chất xúc tác có những vị trí đặc biệt gọi là trung tâm hoạt động hút các phân tử chất phản ứng làm cho chúng hoạt động hơn.

Nhưng nếu sự kết hợp giữa các trung tâm hoạt động và chất phản ứng rất bền vững thì chất xúc tác sẽ ngừng hoạt động. Hiện tượng này gọi là sự đầu độc chất xúc tác.

Trong nhiều ngành sản xuất hoá học, các chất phản ứng thường chứa các chất đầu độc xúc tác làm cho bề mặt xúc tác bị ngộ độc nhanh chóng. Chẳng hạn khi điều chế H_2SO_4 bằng phương pháp tiếp xúc, một lượng không đáng kể asen và hợp chất của nó

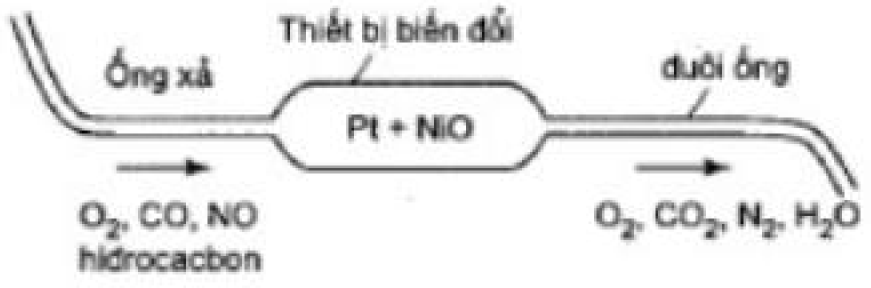
https://tieulun.hopto.org

như As_2O_3 chứa trong không khí và trong khí SO_2 chính là những chất đầu độc xúc tác. Cho nên phải lọc sạch các tạp chất của asen khỏi các chất ban đầu.

Vì các trung tâm hoạt động chỉ chiếm một phần rất nhỏ bề mặt chất xúc tác nên chỉ cần rất ít phân tử chất đầu độc bám chắc vào các trung tâm hoạt động cũng đủ làm ngừng phản ứng có xúc tác (chẳng hạn sắt xúc tác trong phản ứng tổng hợp NH_3 chỉ có 0,5% diện tích bề mặt là trung tâm hoạt động).

Sau đây là một số ví dụ về chất xúc tác trong công nghiệp.

– Ví dụ 1 : *Xúc tác xử lí khí thải trong ôtô*



Hình 3.14. Sơ đồ thiết bị biến đổi khí xả trong ôtô.

Trong thiết bị chuyển đổi khí thải của ôtô có hai chất xúc tác dị thể : bột kim loại quý và bột oxit kim loại chuyển tiếp.

Các chất đó xúc tác cho sự oxi hoá phần nhiên liệu không cháy hết và một số sản phẩm của sự cháy như CO.

$$2C_8H_{18(k)} + 25O_{2(k)} \xrightarrow[NiO]{Pt} 16CO_{2(k)} + 18H_2O_{(h)}$$

iso octan (thành phần của xăng)

$$2CO_{(k)} + O_{2(k)} \xrightarrow[NiO]{Pt} 2CO_{2(k)}$$

Cabon monooxit là một khí rất độc. Phản ứng trên chậm tới mức là để hỗn hợp CO và O_2 ở nhiệt độ khí thải hàng ngàn năm phản ứng vẫn không xảy ra nếu không có xúc tác. Nhưng nếu chỉ cho vào một lượng nhỏ bột platin và niken oxit thì chất xúc tác sẽ làm cho phản ứng diễn ra với năng suất 1 mol CO_2/phút.

Phản ứng oxi hoá khí CO là một phản ứng rất đơn giản nhưng lại rất quan trọng, vì vậy được các nhà hoá học nghiên cứu rất kĩ. Một số nét đặc trưng cho quá trình xúc tác được trình bày sau đây.

Quá trình xúc tác diễn ra như sau :

a) Sự hấp thụ

Các chất phản ứng CO và O_2 tập trung trên bề mặt chất xúc tác

$$CO_{(k)} \rightarrow CO_{(bề\ mặt)} \text{ và } O_{2(k)} \rightarrow O_{2(bề\ mặt)}$$

Các phân tử CO sẽ liên kết với một hay một số nguyên tử kim loại qua các nguyên tử C. Các phân tử O_2 liên kết yếu hơn nhiều.

b) Hoạt động hoá

Phân tử O_2 bị phân li thành các nguyên tử O

$$O_{2\ (bề\ mặt)} \rightarrow 2O_{(bề\ mặt)}$$

Các phân tử CO bám vào bề mặt nhưng chúng di chuyển dễ dàng qua bề mặt.

c) Phản ứng

Các nguyên tử O phản ứng với các phân tử CO bám trên bề mặt chất xúc tác tạo thành CO_2

$$CO_{(bề\ mặt)} \rightarrow O_{(bề\ mặt)} \rightarrow CO_{2\ (bề\ mặt)}$$

Các phân tử CO_2 mới được tạo thành liên kết rất yếu với bề mặt chất xúc tác.

d) Khử hấp phụ

Do dao động nhiệt, các phân tử CO_2 rời bề mặt chất xúc tác

$$CO_{2(bề\ mặt)} \rightarrow CO_{2(k)}$$

Các phân tử mới của chất phản ứng đến thế chỗ chúng và một quá trình mới lại bắt đầu.

– Ví dụ 2 :

Xúc tác cho quá trình tổng hợp amoniac

Amoniac là một hoá chất công nghiệp rất quan trọng. Sản xuất NH_3 được tiến hành theo phương pháp Haber ở $450^o - 500^oC$ và dưới áp suất lớn. Phản ứng có khả năng tự diễn biến nhưng rất chậm.

$$N_{2(k)} + 3H_{2(k)} \rightarrow 2NH_{3(k)} \qquad \Delta G^o_{500\,^oC} = -194,7\ kJ/mol$$

Chất xúc tác là sắt được hoạt hoá bởi kali oxit và nhôm oxit (3% K_2O và Al_2O_3).

Quá trình xúc tác diễn ra như sau :

a) Hấp phụ

Các chất phản ứng N_2 và H_2 bị chất xúc tác hấp phụ lên bề mặt làm yếu liên kết $N \equiv N$, $H - H$, làm cho N và H hoạt động hơn.

$$N \equiv N_{(k)} \rightarrow N \equiv N_{(bề\ mặt)}$$

$$H - H_{(k)} \rightarrow H - H_{(bề\ mặt)}$$

b) Hoạt động hoá

Các phân tử N_2 và H_2 bị phân li thành nguyên tử

$$N \equiv N_{(bề\ mặt)} \rightarrow N + N_{(bề\ mặt)}$$

$$H - H_{(bề\ mặt)} \rightarrow H + H_{(bề\ mặt)}$$

https://tieulun.hopto.org

c) Phản ứng

$$N_{(bề\ mặt)} + H_{(bề\ mặt)} \rightarrow NH_{(bề\ mặt)} \quad (1)$$

$$NH_{(bề\ mặt)} + H_{(bề\ mặt)} \rightarrow NH_{2(bề\ mặt)} \quad (2)$$

$$NH_{2(bề\ mặt)} + H_{(bề\ mặt)} \rightarrow NH_{3(bề\ mặt)} \quad (3)$$

Quá trình tạo ra các sản phẩm trung gian (1), (2) có năng lượng hoạt hoá nhỏ.

d) Khử hấp phụ

Do dao động nhiệt, các phân tử NH_3 rời bề mặt chất xúc tác.

$$NH_{3(bề\ mặt)} \rightarrow NH_{3(k)}$$

Hầu hết các chất dinh dưỡng chủ yếu của động vật và thực vật đều chứa nitơ. Phản ứng tổng hợp NH_3 từ N_2 và H_2 có thể xảy ra ở nhiệt độ thường và áp suất khí quyển với xúc tác của một loại men gọi là men cố định nitơ. Men này có mặt ở một số vi khuẩn. Cây họ đậu là những nhà máy cung cấp các vi khuẩn đó. Chúng có khả năng lấy N_2 và H_2 từ không khí và chuyển thành amoniac.

– *Ví dụ 3 :*

Xúc tác cho quá trình oxi hoá $NH_3 \rightarrow NO$.

Trong công nghiệp sản xuất HNO_3.

Sự oxi hoá amoniac thành nitơ oxit được xúc tác bằng một hợp kim platin rođi.

$$4NH_{3(k)} + 5O_{2(k)} \xrightarrow{Pt+Rh} 4NO_{(k)} + 6H_2O_{(k)}$$

Nếu không có xúc tác, phản ứng chủ yếu là :

$$4NH_{3(k)} + 3O_{2(k)} \rightarrow 2N_{2(k)} + 6H_2O_{(k)}$$

Nói chung, khi các chất phản ứng tác dụng với nhau có thể tạo thành nhiều sản phẩm khác nhau (đều có $\Delta G^o_{tt} < 0$). Tuy nhiên, trong số các phản ứng đó, phản ứng nào có năng lượng hoạt hoá thấp hơn tức là có tốc độ phản ứng lớn hơn thì sản phẩm chủ yếu là do phản ứng đó tạo ra.

Chẳng hạn NH_3 và O_2 tác dụng với nhau có khả năng tạo thành ba sản phẩm là NO, N_2O và N_2 theo các phương trình phản ứng sau :

(1) $4NH_{3(k)} + 5O_{2(k)} \rightarrow 4NO_{(k)} + 6H_2O_{(k)}$ $\qquad k_1 = 10^{53}$

(2) $4NH_{3(k)} + 4O_{2(k)} \rightarrow 2N_2O_{(k)} + 6H_2O_{(k)}$ $\qquad k_2 = 10^{61}$

(3) $4NH_{3(k)} + 3O_{2(k)} \rightarrow 2N_{2(k)} + 6H_2O_{(k)}$ $\qquad k_3 = 10^{67}$

Chất xúc tác Pt + Rh làm tăng tốc độ của phản ứng (1), hiệu suất NO tới 99%, do đó phản ứng (2) và (3) hầu như không thực hiện được.

– *Ví dụ 4 :*

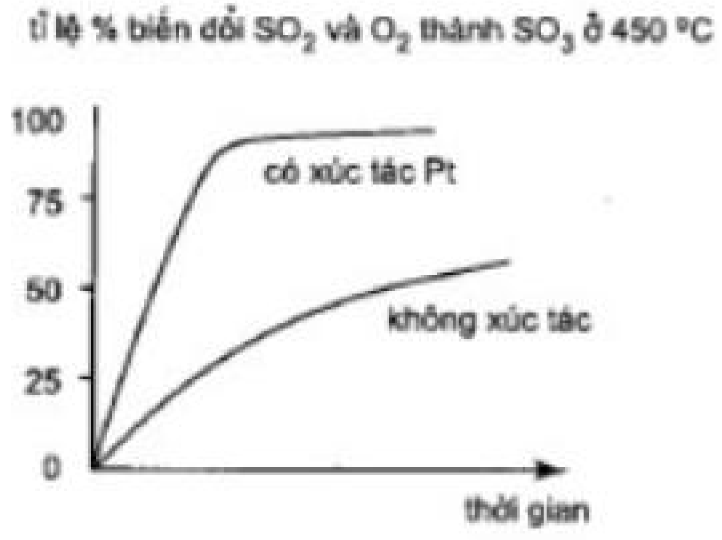
Xúc tác cho quá trình oxi hoá $SO_2 \rightarrow SO_3$ (trong công nghiệp sản xuất H_2SO_4)

$$2SO_{2(k)} + O_{2(k)} \xrightarrow{Pt, V_2O_5} 2SO_{3(k)}$$

Xúc tác được dùng ở đây là platin và vanađi oxit (như V_2O_3, V_2O_5).

Trên bề mặt platin, các chất trung gian là PtO, PtO_2 được tạo ra không bền, oxi hoá SO_2 thành SO_3.

$$PtO + SO_2 \rightarrow SO_3 + Pt$$



Hình 3.15. Ảnh hưởng của xúc tác đến tốc độ biến đổi $SO_2 \rightarrow SO_3$

Qua các ví dụ trên và trên thực tế, ta thấy đa số các chất xúc tác là các nguyên tố chuyển tiếp. Đó là do các nguyên tố này, với đặc điểm cấu tạo nguyên tử của chúng, có khả năng tạo ra nhiều hợp chất ứng với các trạng thái oxi hoá khác nhau trong đó có nhiều trạng thái không bền. Vì vậy, chúng dễ tạo ra các hợp chất trung gian dễ bị phân huỷ, đáp ứng vai trò của chất xúc tác.

Trong các ví dụ nêu trên, các chất phản ứng là chất khí, còn chất xúc tác là chất rắn. Đó cũng là những trường hợp thường gặp trong công nghiệp. Sau đây là một số ví dụ khác về chất phản ứng là dung dịch và chất rắn.

– *Ví dụ 5 :*

Chất phản ứng là dung dịch, chất xúc tác là chất rắn. Như trên đã nêu, phản ứng phân huỷ H_2O_2 diễn ra rất chậm.

$$H_2O_{2(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \quad \text{chậm}$$

Nếu cho vào dung dịch hiđro peroxit trên mấy mảnh đá bọt hay một ít cát, có thể quan sát thấy oxi bay ra.

– *Ví dụ 6 :*

Chất phản ứng là chất rắn, chất xúc tác là chất lỏng

$$2Al_{(r)} + 3I_{2(r)} \rightarrow 2AlI_3$$

Mặc dù phản ứng phát nhiệt rất mạnh nhưng khi bột nhôm và bột iot được trộn với nhau rất kĩ vẫn không có phản ứng xảy ra. Rỏ một giọt nước để xúc tác phản ứng : ban đầu phản ứng diễn ra từ từ rồi tăng tốc rất nhanh do nhiệt độ tăng. Một đám mây tím iot bốc lên và AlI_3 rắn được tạo thành.

https://tieulun.hopto.org

Bài tập

3–1. a) Cân bằng phương trình phản ứng sau và viết biểu thức tốc độ trung bình của phản ứng đó theo sự biến đổi nồng độ các chất theo thời gian :

$$NO_{(k)} + O_{2(k)} \rightarrow N_2O_{3(k)}$$

b) Tính tốc độ giảm $[O_2]$ khi [NO] giảm $1,6 \times 10^{-4}$ mol/L.s

3–2. Viết phương trình của các phản ứng có biểu thức tốc độ sau :

a) $v = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = \frac{1}{4}\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$

b) $v = -\frac{\Delta[CH_4]}{\Delta t} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = \frac{\Delta[CO_2]}{\Delta t}$

3–3. Thực nghiệm cho biết phản ứng sau :

$$5Br^-_{(aq)} + BrO^-_{3(aq)} + 6H^+_{(aq)} \rightarrow 3Br_{2(l)} + 3\,H_2O_{(l)}$$

Có biểu thức tốc độ phản ứng là :

$$v = k\left[Br^-\right]\left[BrO_3^-\right]\left[H^+\right]^2$$

Xác định bậc của phản ứng đối với mỗi chất và bậc của toàn phản ứng.

3–4. Dựa vào các dữ kiện thực nghiệm, xác định bậc của phản ứng.

Nhiều phản ứng giữa các khí xảy ra trong động cơ ôtô và hệ thống thải khí. Một trong những phản ứng đó là :

$$NO_{2(k)} + CO_{(k)} \rightarrow NO_{(k)} + CO_{2(k)}$$

$$v = k\,[NO_2]^m\,[CO]^n$$

Dùng các dữ kiện thực nghiệm sau để xác định bậc của phản ứng đối với mỗi chất và đối với toàn phản ứng.

Thí nghiệm	Tốc độ đầu (mol/L.s)	Nồng độ đầu $[NO_2]$ mol/L	Nồng độ đầu [CO] mol/L
1	0,0050	0,10	0,10
2	0,080	0,40	0,10
3	0,0050	0,10	0,20

3–5. Tìm biểu thức tốc độ phản ứng và bậc của phản ứng sau :

$$H_{2(k)} + I_{2(k)} \rightarrow 2HI_{(k)}$$

từ các dữ kiện thực nghiệm sau :

Thí nghiệm	Tốc độ đầu (*mol/L.s*)	Nồng độ đầu $[H_2]$ *mol/L*	Nồng độ đầu $[I_2]$ *mol/L*
1	$1,9 \times 10^{-23}$	0,0113	0,0011
2	$1,1 \times 10^{-22}$	0,0220	0,0033
3	$9,3 \times 10^{-23}$	0,0550	0,0011
4	$1,9 \times 10^{-22}$	0,0220	0,0056

3–6. Xác định hằng số tốc độ phản ứng

Trong công nghiệp sản xuất axit nitric luôn có khí NO thải vào khí quyển và phản ứng sau đây là giai đoạn cơ bản để tạo thành mưa axit.

$$O_{2(k)} + 2NO_{(k)} \rightarrow 2NO_{2(k)}$$

Thực nghiệm cho biết :

Thí nghiệm	Nồng độ đầu (mol/L) O_2	Nồng độ đầu (mol/L) NO	Tốc độ đầu (mol/L.s)
1	$1,10 \times 10^{-2}$	$1,30 \times 10^{-2}$	$3,21 \times 10^{-3}$
2	$2,20 \times 10^{-2}$	$1,30 \times 10^{-2}$	$6,40 \times 10^{-3}$
3	$1,10 \times 10^{-2}$	$2,60 \times 10^{-2}$	$12,8 \times 10^{-3}$
4	$3,30 \times 10^{-2}$	$1,30 \times 10^{-2}$	$9,60 \times 10^{-3}$
5	$1,10 \times 10^{-2}$	$3,90 \times 10^{-2}$	$28,8 \times 10^{-3}$

a) Hãy tìm biểu thức tốc độ phản ứng và bậc của phản ứng trên.

b) Hãy xác định hằng số tốc độ phản ứng đó.

Cần chú ý rằng hằng số tốc độ phản ứng đặc trưng cho mỗi phản ứng và ở từng nhiệt độ riêng biệt. Hằng số tốc độ phản ứng chỉ thay đổi khi nhiệt độ thay đổi. Các thí nghiệm trên đều được tiến hành ở cùng nhiệt độ nên *k* có cùng giá trị ở bất kì thí nghiệm nào.

3–7. Phản ứng giữa photphin và điboran :

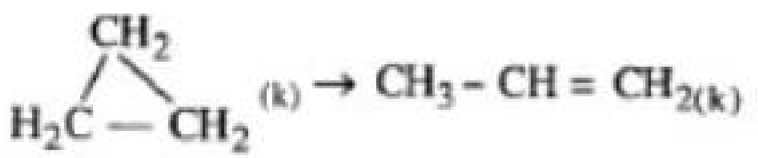
$$PH_{3(k)} + B_2H_{6(k)} \rightarrow H_3P \rightarrow BH_{3(k)} + BH_{3(k)}$$

có năng lượng hoạt hoá E_a là 48,0 kJ/mol.

Hỏi phải đưa nhiệt độ lên bao nhiêu để tốc độ phản ứng trên tăng gấp đôi khi đo ở nhiệt độ phòng (298 K).

3–8. Cyclopropan là một hiđrocacbon mạch vòng nhỏ nhất. Vì góc 60° chỉ cho phép xen phủ rất kém nên các liên kết không bền, do đó ở nhiệt độ 1000 °C có sự sắp xếp lại và quá trình xảy ra theo phản ứng bậc nhất.

https://tieulun.hopto.org



Hằng số tốc độ của phản ứng trên là 9,2/s.

Cần thời gian là bao lâu để nồng độ ban đầu giảm đi 1/2.

3–9. Trong một mẫu đá đem từ mặt trăng về có chứa K–40 có tính phóng xạ.

Tính chu kì bán huỷ của K–40 biết hằng số phóng xạ của nó là $k = 4{,}02 \times 10^{-10}$/năm.

3–10. Xác định năng lượng hoạt hoá của phản ứng

Sự phân huỷ iođua hiđro :

$$2HI_{(k)} \rightarrow H_{2\,(k)} + I_{2\,(k)}$$

có hằng số tốc độ là $9{,}51 \times 10^{-9}$ L/mol.s ở 500 K.

và $1{,}10 \times 10^{-5}$ L/mol.s ở 600 K.

Tính năng lượng hoạt hoá của phản ứng biết rằng năng lượng hoạt hoá E_a được tính theo công thức sau :

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{a}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

k_1, k_2 là hằng số tốc độ ở T_1 và T_2.

R là hằng số khí.

3–11. Khí N_2O_4 không màu phân huỷ thành khí NO_2 màu nâu theo phản ứng bậc nhất với hằng số tốc độ phản ứng là $4{,}5 \times 10^3$/s ở 274K.

$$N_2O_{4(k)} \rightarrow 2NO_{2(k)}$$

Tính năng lượng hoạt hoá E_a của phản ứng nếu hằng số tốc độ phản ứng ở 283K là $1{,}00 \times 10^4$/s.

3–12. Một phản ứng hoá học được giả định gồm 5 bước sơ cấp sau :

(1) $2NO_{(k)} \rightarrow N_2O_{2(k)}$

(2) $2[H_{2(k)} \rightarrow 2H_{(k)}]$

(3) $N_2O_{2(k)} + H_{(k)} \rightarrow N_2O_{(k)} + HO_{(k)}$

(4) $2[HO_{(k)} + H_{(k)} \rightarrow H_2O_{(h)}]$

(5) $H_{(k)} + N_2O_{(k)} \rightarrow HO_{(k)} + N_{2\,(k)}$

a) Viết phương trình phản ứng đó.

b) Xác định phân tử số của mỗi bước.

c) Viết biểu thức tốc độ phản ứng đối với mỗi bước.

3–13. Tầng ozon trong khí quyển rất quan trọng, nó là lá chắn ngăn cản các tia cực tím rất có hại chiếu xuống mặt đất.

Ozon phân huỷ theo phương trình phản ứng :

$$2O_{3(k)} \rightarrow 3O_{2(k)}$$

Phản ứng diễn ra theo hai bước sơ cấp sau :

(1) $O_{3(k)} \rightleftarrows O_{2(k)} + O_{(k)}$ nhanh

(2) $O_{3(k)} + O_{(k)} \rightarrow 2O_{2(k)}$ chậm

a) Phân tử số của mỗi bước ?

b) Tốc độ của bước sơ cấp nào quyết định tốc độ phân huỷ zon. Viết biểu thức tốc độ phản ứng của bước đó.

c) Viết biểu thức tốc độ phản ứng phân huỷ ozon.

3–14. Khi nghiên cứu tổng hợp chất nitrosyl bromua (*NOBr*), một nhà hoá học đề nghị cơ chế phản ứng như sau :

$NO_{(k)} + Br_{2(k)} \rightleftarrows NOBr_{2(k)}$ nhanh

$NOBr_{2(k)} + NO_{(k)} \rightarrow 2NOBr_{(k)}$ chậm

Nếu biểu thức tốc độ phản ứng là $v = k[NO]^2[Br_2]$ thì cơ chế đề nghị trên có đúng không ? (Nếu đúng thì cơ chế đó phải thoả mãn ba điều kiện, những điều kiện gì ?)

3–15. Có thể có chất xúc tác cho phản ứng nào sau đây :

1) $2Fe^{2+}_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow 2Fe^{3+}_{(aq)} + H_{2(k)}$

2) $2I^-_{(aq)} + Fe^{2+}_{(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + Fe_{(r)}$

3) $2Ag^+_{(aq)} + Cu_{(r)} \rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2Ag_{(r)}$

4) $H_{2(k)} + Zn^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn_{(r)} + 2H^+_{(aq)}$

3–16. Người ta có thể điều chế bromobenzen C_6H_5Br bằng cách cho brom, benzen và bột sắt tác dụng với nhau.

Cơ chế của phản ứng như sau :

$2Fe + 3Br_2 \rightarrow 2FeBr_3$ (phương trình tổng)

$FeBr_3 + Br_2 \rightarrow FeBr_4^- + Br^+$

$Br^+ + C_6H_6 \rightarrow C_6H_6Br^+$

$C_6H_6Br^+ \rightarrow C_6H_5Br + H^+$

$FeBr_4^- + H^+ \rightarrow FeBr_3 + HBr$

a) Viết phương trình tổng của phản ứng tạo thành bromobenzen từ benzen và brom.

b) Sắt có phải là chất xúc tác không ? Nếu có, giải thích tại sao ? Nếu không thì chất nào là xúc tác ? Giải thích ?

https://tieulun.hopto.org

Chương 4

CÁC LOẠI PHẢN ỨNG CHÍNH TRONG HOÁ VÔ CƠ

NHỮNG NÉT CHÍNH TRONG CHƯƠNG

§4.1. Sự phân loại dựa vào sự thay đổi số chất tham gia phản ứng và số chất tạo thành.

§4.2. Sự phân loại dựa vào sự thay đổi số oxi hoá của các chất tham gia phản ứng :

- Phản ứng trao đổi
- Phản ứng oxi hoá – khử.

Thường coi là có bốn loại phản ứng chính trong đó có sự cạnh tranh theo cách này hay cách khác.

- Phản ứng oxi hoá – khử : cạnh tranh giành electron.
- Phản ứng axit – bazơ : cạnh tranh giành proton.
- Phản ứng tạo phức : cạnh tranh giành cation kim loại.
- Phản ứng kết tủa : cạnh tranh giữa sức hút tĩnh điện giữa các ion trong hợp chất và giữa các ion với các phân tử nước.

Trong số hàng triệu phản ứng hoá học diễn ra quanh ta, ta chỉ có thể nghiên cứu một phần rất nhỏ và ngay trong phần nhỏ bé đó cũng chỉ có một số ít loại phản ứng khác nhau, mỗi loại có những dấu hiệu đặc trưng riêng. Từ lâu, các nhà hoá học đã tìm cách phân loại các phản ứng đó nhưng cho đến nay, chưa có cách phân loại nào thật chặt chẽ và tổng quát.

Hiện nay, trong hoá vô cơ thường có hai cách phân loại phổ biến sau :

§1. CÁCH PHÂN LOẠI THỨ NHẤT (CÓ TÍNH CHẤT LỊCH SỬ)

Dựa vào sự thay đổi số chất ban đầu và số chất được tạo thành sau phản ứng.

Theo cách này thì các phản ứng của các chất vô cơ được chia thành các loại sau :

1.1. Phản ứng hoá hợp

Là phản ứng trong đó một chất mới được tạo thành từ hai hay nhiều chất ban đầu

$$X + Y \rightarrow Z$$

1.1.1. Phản ứng hoá hợp là những phản ứng oxi hoá – khử

1. Sự kết hợp của hai đơn chất. Hai đơn chất kết hợp với nhau để thành một hợp chất ion hay cộng hoá trị.

a) Một kim loại và một phi kim tạo thành một hợp chất ion

Ví dụ : $4Al_{(r)} + 3O_{2\,(k)} \rightarrow 2Al_2O_{3\,(k)}$

b) Hai phi kim tạo thành một hợp chất cộng hoá trị

Ví dụ : $N_{2\,(k)} + 3H_{2\,(k)} \rightarrow 2NH_{3\,(k)}$

c) Halogen tạo thành nhiều hợp chất với các phi kim

Ví dụ : $P_{4\,(r)} + 6Cl_{2\,(k)} \rightarrow 4PCl_{3\,(l)}$

d) Hầu hết các phi kim tác dụng với oxi tạo thành oxit cộng hoá trị

Ví dụ : $N_{2\,(k)} + O_{2\,(k)} \rightarrow 2NO_{(k)}$

2. Sự kết hợp của một hợp chất và một đơn chất

a) Nhiều hợp chất cộng hoá trị lưỡng nguyên tử phản ứng với một phi kim tạo thành một phân tử lớn hơn.

Ví dụ : $PCl_{3\,(l)} + Cl_{2\,(k)} \rightarrow PCl_{5\,(r)}$

b) Nhiều oxit phi kim tác dụng với O_2 tạo thành oxit bậc cao hơn

Ví dụ : $2NO_{(k)} + O_{2\,(k)} \rightarrow 2NO_{2\,(k)}$

1.1.2. Phản ứng hoá hợp không phải là phản ứng oxi hoá – khử

1. Một oxit kim loại và một oxit phi kim tạo thành một hợp chất ion có anion đa nguyên tử

Ví dụ : $Li_2O_{(r)} + CO_{2\,(k)} \rightarrow Li_2CO_{3\,(r)}$

Cần chú ý rằng trong trường hợp trên cũng như trong các trường hợp tương tự, ion O^{2-} trong oxit kim loại kết hợp với oxit phi kim tạo thành oxoanion đa nguyên tử.

2. Oxit kim loại và nước tạo thành bazơ

Ví dụ : $CaO_{(r)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Ca(OH)_{2\,(aq)}$

3. Oxit phi kim và nước tạo thành axit

$$SO_{3\,(k)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_2SO_{4\,(aq)}$$

1.2. Phản ứng phân tích

Phản ứng phân tích là phản ứng ngược lại với phản ứng hoá hợp : Một chất ban đầu bị phân tích thành hai hay nhiều chất mới.

$$Z \rightarrow X + Y$$

https://tieulun.hopto.org

1.2.1. Phản ứng nhiệt phân

Phản ứng phân tích xảy ra do hấp thụ nhiệt được gọi là phản ứng nhiệt phân.

1. Nhiều hợp chất ion có oxoanion bị nhiệt phân tạo thành oxit kim loại và oxit phi kim là chất khí.

Ví dụ : $CaCO_{3\,(r)} \xrightarrow{\Delta} CaO_{(r)} + CO_{2\,(k)}$

Dấu denta (Δ) đặt phía trên mũi tên chỉ nhiệt lượng cần cung cấp cho phản ứng.

2. Nhiều oxit kim loại, clorat và peclorat bị nhiệt phân giải phóng O_2.

$$2HgO_{(r)} \xrightarrow{\Delta} 2Hg_{(l)} + O_{2\,(k)}$$

$$2KClO_{3\,(r)} \xrightarrow{\Delta} 2KCl_{(r)} + 3O_{2\,(k)}$$

1.2.2. Phản ứng điện phân

Nhiều hợp chất hấp thụ điện năng để phân tích thành đơn chất bởi quá trình điện phân.

Ví dụ : $2H_2O_{(l)} \xrightarrow{\text{điện phân}} 2H_{2\,(k)} + O_{2\,(k)}$

$$MgCl_{2\,(l)} \xrightarrow{\text{điện phân}} Mg_{(l)} + Cl_{2\,(l)}$$

1.3. Phản ứng thế

Là phản ứng trong đó số chất ban đầu và chất tạo thành bằng nhau nhưng một nguyên tử (hay ion) trong hợp chất được thay thế bằng nguyên tử (hay ion) khác.

Có phản ứng thế đơn và phản ứng thế kép.

$$A + XY \rightarrow AY + X \quad \text{(đơn)}$$

$$AB + XY \rightarrow AY + XB \quad \text{(kép)}$$

Phản ứng thế đơn là phản ứng oxi hoá – khử.

Phản ứng thế kép là phản ứng trao đổi (cũng được gọi là phản ứng trao đổi kép)

1.3.1. Phản ứng thế đơn

1. Một kim loại thế chỗ hiđro trong nước hoặc axit

Ví dụ : $2Al_{(r)} + 6H_2O_{(l)} \rightarrow 2Al(OH)_{3\,(r)} + 3H_{2\,(k)}$

2. Một kim loại thay thế một ion kim loại khác trong dung dịch

Ví dụ : $Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(r)} \rightarrow Cu_{(r)} + Zn^{2+}_{(aq)}$.

3. Một halogen thế chỗ một ion halogenua trong dung dịch

Ví dụ : $2Br^-_{(aq)} + Cl_{2\,(aq)} \rightarrow Br_{2\,(aq)} + 2Cl^-_{(aq)}$

1.3.2. Phản ứng thế kép

Phản ứng kết tủa và phản ứng axit – bazơ là những ví dụ quan trọng nhất về phản ứng thế kép.

1. Trong phản ứng kết tủa, một hợp chất ion không tan được tạo thành.

Ví dụ : $AgNO_{3(aq)} + KBr_{(aq)} \rightarrow AgBr_{(r)} + KNO_{3(aq)}$

2. Trong phản ứng axit – bazơ, axit và bazơ tạo thành muối và nước

Ví dụ : $3HCl_{(aq)} + Al(OH)_{3(r)} \rightarrow AlCl_{3(aq)} + 3H_2O_{(l)}$

Nhận xét về cách phân loại thứ nhất

Dấu hiệu của cách phân loại trên rất dễ nhận biết, thích hợp với bước đầu làm quen với các phản ứng hoá học. Song cách phân loại trên chưa khái quát, chưa phản ánh được bản chất của các phản ứng hoá học (trong mỗi loại phản ứng (hoá hợp, phân tích, thế) đều bao gồm cả phản ứng trao đổi và phản ứng oxi hoá – khử).

§2. CÁCH PHÂN LOẠI THỨ HAI

Dựa vào sự thay đổi số oxi hoá của các nguyên tố tham gia phản ứng. Theo cách này, người ta phân chia các phản ứng thành hai loại :

– Phản ứng trong đó *không có sự thay đổi số oxi hoá* của các nguyên tử tham gia phản ứng. Người ta thường gọi loại phản ứng này là phản ứng trao đổi (hay phản ứng phân li trao đổi). Phương trình phản ứng của loại này thường đơn giản.

– Phản ứng trong đó *có sự thay đổi số oxi hoá* của các nguyên tố tham gia phản ứng. Đó là các phản ứng oxi hoá – khử. Phương trình phản ứng của loại này có khi rất phức tạp.

2.1. Phản ứng không kèm theo sự thay đổi số oxi hoá của các nguyên tố : Phản ứng trao đổi

Phản ứng trao đổi xảy ra do có sự trao đổi thành phần cation/anion của chất phản ứng.

$$AB + XY \rightarrow AY + XB$$

Có ba loại phản ứng trao đổi quan trọng là phản ứng kết tủa, phản ứng axit – bazơ và phản ứng tạo thành chất khí.

2.1.1. Phản ứng kết tủa

Phản ứng kết tủa xảy ra khi hai hợp chất ion tan tác dụng với nhau để tạo ra một sản phẩm không tan (chất kết tủa)

Ví dụ : $Pb(NO_3)_{2\,(aq)} + 2KI_{(aq)} \rightarrow 2KNO_{3\,(aq)} + PbI_{2\,(r)}$

$$Pb^{2+}_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} \rightarrow PbI_{2(r)}$$

2.1.2. Phản ứng axit – bazơ

a) Phản ứng axit – bazơ của các oxit

$$SO_{3\,(k)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_2SO_{4\,(aq)}$$

https://tieulun.hopto.org

$$Na_2O_{(r)} + H_2O_{(l)} \rightarrow 2NaOH_{(aq)}$$

$$SO_{3(k)} + Na_2O_{(r)} \rightarrow Na_2SO_{4(r)}$$

b) Phản ứng trung hoà giữa axit và bazơ

Ví dụ : $HNO_{3(aq)} + KOH_{(aq)} \rightarrow KNO_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$

$$H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$$

2.1.3. Phản ứng tạo thành các khí :

Ví dụ : $CaCO_{3(r)} + 2HNO_{3(aq)} \rightarrow Ca(NO_3)_{2(aq)} + CO_{2(k)} + H_2O_{(l)}$

$$CaCO_{3(r)} + 2H_3O^+_{(aq)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + CO_{2(k)} + 3H_2O_{(l)}$$

Điều kiện để phản ứng trao đổi xảy ra là :

a) Tạo thành một sản phẩm không tan trong nước từ hai chất ban đầu tan.

b) Tạo thành các chất điện li yếu (như H_2O ...).

c) Tạo thành khí không tan.

2.2. Phản ứng kèm theo sự thay đổi số oxi hoá : Phản ứng oxi hoá – khử

Phản ứng oxi hoá – khử xảy ra khi có sự thay đổi số oxi hoá của các nguyên tố tham gia phản ứng.

Người ta thường phân chia thành ba loại phản ứng oxi hoá – khử quan trọng sau :

2.2.1. Phản ứng giữa các tiểu phân (phân tử, nguyên tử, ion), trong đó *có sự thay đổi số oxi hoá của các nguyên tố trong các tiểu phân khác nhau.* Ví dụ :

a) Phản ứng giữa kim loại và phi kim

Ví dụ : $2Na_{(r)} + Cl_{2(k)} \rightarrow 2Na^+Cl^-_{(r)}$

$$2Mg_{(r)} + O_{2(k)} \rightarrow 2Mg^{2+}O^{2-}_{(r)}$$

b) Phản ứng giữa kim loại với nước

$$Ca_{(r)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow Ca^{2+}(OH^-)_{2(r)} + H_{2(k)}$$

c) Phản ứng giữa kim loại với axit

$$Mg_{(r)} + 2H_3O^+_{(aq)} \rightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + H_{2(k)} + 2H_2O_{(l)}$$

d) Phản ứng oxi hoá $Fe^{2+}_{(aq)}$ bằng $MnO^-_{4(aq)}$

$$2KMnO_{4(aq)} + 10FeSO_{4(aq)} + 8H_2SO_{4(aq)} \rightarrow 2MnSO_{4(aq)} + 5Fe_2(SO_4)_{3(aq)} + K_2SO_{4(aq)} + 8H_2O_{(l)}$$

2.2.2. Phản ứng oxi hoá – khử nội trong đó *có sự thay đổi số oxi hoá của các nguyên tố khác nhau trong cùng một phân tử*

Ví dụ : $2K\overset{+5}{Cl}\overset{-2}{O}_{3(r)} \xrightarrow{\Delta} 2K\overset{-1}{Cl}_{(r)} + 3\overset{0}{O}_{2(k)}$

2.2.3. Phản ứng tự oxi hoá – khử

Phản ứng tự oxi hoá – khử xảy ra khi *số oxi hoá của cùng một nguyên tố trong phân tử vừa tăng vừa giảm.*

Ví dụ 1 : Halogen (X_2) phản ứng với dung dịch kiềm loãng, nguội (15°C) cho hỗn hợp halogen X^- và hipohalogenit XO^-

$$X_{2(k)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow X^-_{(aq)} + XO^-_{(aq)} + H_2O$$

$$\overset{0}{Cl}_{2(k)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow \overset{-1}{Cl}^-_{(aq)} + \overset{+1}{Cl}O^-_{(aq)} + H_2O$$

Ví dụ 2 : $3\overset{+1}{Cl}O^- \xrightarrow{\Delta} 2\overset{-1}{Cl}^- + \overset{+5}{Cl}O_3^-$

Trong hai phản ứng trên, clo vừa là chất oxi hoá, vừa là chất khử.

2.2.4. Phản ứng trên các điện cực

a) Trong quá trình điện phân

Ví dụ điện phân NaCl nóng chảy.

Anôt (cực dương) : $2Cl^-_{(l)} \rightarrow Cl_{2(k)} + 2e$

Catôt (cực âm) : $2Na^+_{(l)} + 2e \rightarrow 2Na_{(r)}$

b) Trong pin điện

Ví dụ pin Đanien-Jacobi

Anôt (cực âm) : $Zn_{(r)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e$

Catôt (cực dương) : $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow Cu_{(r)}$

Nhận xét về cách phân loại thứ hai

Cách phân loại thứ hai có tính chất khái quát hơn nhưng trong nhiều trường hợp chưa nêu được bản chất thực sự của các phản ứng hoá học vì nó dựa vào sự thay đổi số oxi hoá mà như ta đã biết, số oxi hoá chỉ là hoá trị hình thức của các nguyên tố.

Vì vậy, cách phân loại trên vẫn mang tính chất quy ước. Song, do tính chất khái quát của nó, cách phân loại này rất thuận lợi cho việc nghiên cứu các phản ứng hoá học.

Trong cách phân loại thứ hai, ngoài hai loại phản ứng oxi hoá – khử và trao đổi (bao gồm phản ứng axit – bazơ và phản ứng kết tủa), người ta còn xếp phản ứng của các phức chất vào loại thứ ba do tính chất đặc thù của các phản ứng này.

https://tieulun.hopto.org

Như vậy, trong các phản ứng của các chất vô cơ, người ta thường coi là có bốn loại quan trọng nhất :

1. Phản ứng oxi hoá – khử
2. Phản ứng axit – bazơ
3. Phản ứng kết tủa
4. Phản ứng của các phức chất

Trong tất cả bốn loại phản ứng này đều có sự cạnh tranh theo cách này hay cách khác.

– Phản ứng oxi hoá – khử : Sự cạnh tranh để giành electron giữa các chất oxi hoá.

– Phản ứng axit – bazơ : Sự cạnh tranh để giành proton giữa các bazơ.

– Phản ứng tạo phức : Sự cạnh tranh để giành cation kim loại giữa các ligan.

– Phản ứng kết tủa : Sự cạnh tranh giữa sức hút tĩnh điện của các ion trong hợp chất (để giữ cho hợp chất không tan) và sức hút giữa các phân tử nước và các ion làm cho hợp chất bị phân li.

Các loại phản ứng khác như phản ứng hoá hợp, phản ứng phân tích, phản ứng thế đều nằm trong bốn loại phản ứng kể trên.

Trong các chương sau, ta sẽ lần lượt nghiên cứu – ba loại phản ứng trên theo thứ tự.

1. Phản ứng kết tủa
2. Phản ứng axit – bazơ
3. Phản ứng oxi hoá – khử

Riêng phản ứng của các phức chất sẽ được nghiên cứu trong một chuyên khảo khác.

Bài tập

4–1. Xác định số oxi hoá của các nguyên tố trong một số chất sau :

N	NH_3, NH_4^+, H_2NNH_2 (hiđrazin), NH_2OH (hiđroxilamin), NO_2^-, NO_3^-
O	H_2O, O^{2-} (ion oxit), H_2O_2, O_2^{2-} (ion peoxit), O_2^- (anion supeoxit), OF_2
F, X	(halogen), X^- (halogenua), HOX, OX^- (hipohalogenit), XO_3^- (halogenat), XO_4^- (pehalogenat)
Al	$Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$, $Al(H_2O)_3(OH)_3$, $Al(H_2O)_2(OH)_4^-$
P	H_3P, H_3PO_3, H_3PO_4, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$, PO_4^{3-}, P_4O_6, P_4O_{10}, $POCl_3$, $H_4P_2O_7$
S	H_2S, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S_4O_6 (tetrathionat), SO_3^{2-}, SO_4^{2-}

Mn	Mn^{2+}, $Mn(OH)_2$, MnO_2, MnO_4^{2-}, MnO_4^-
Cr	Cr^{2+}, Cr^{3+}, $Cr(OH)_3$, CrO_2^-, $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-}
Fe	Fe^{2+}, $Fe(OH)_2$, Fe^{3+}, $Fe(OH)_3$, $Fe(H_2O)_3(OH)_3$
Cu	Cu^+, Cu_2O, CuCl, $CuCl_2$, $Cu(NH_3)_2^+$, Cu^{2+}, CuO, $Cu(NH_3)_4^{2+}$
Ag	Ag^+, AgCl, AgBr, AgI, $Ag(NH_3)_2^+$
Pt	$Pt(NH_3)_4^{2+}$, $PtCl_6^{2-}$
Au	Au^+, Au^{3+}, $Au(CN)_4^-$
Hg	Hg_2^{2+}, Hg_2Cl_2, Hg_2SO_4, Hg^{2+}, HgO
U	UO_2^+, UO_2^{2+}
Zn	$Zn(H_2O)_2(OH)_2$, $Zn(H_2O)(OH)_3^-$
C	CH_3OH, HCHO, HCOOH

4–2. Xác định số oxi hoá của Mn, Fe, Co, Ni, Ru trong các hợp chất sau :

Mn	$Mn_2(CO)_{10}$, $CH_3Mn(CO)_5$, $[Mn(CO)_5]^-$
Fe	$[Fe(CO)_4]^{2-}$, $Fe(CO)_5$, $Fe(CO)_4$
Co	$Co_2(CO)_9$, $HCo(CO)_4$
Ni	$Ni(CO)_4$
Ru	$[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$

4–3. Xác định sự thay đổi số oxi hoá của Fe, Co và Cr trong các biến đổi sau :

$$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + Cr(H_2O)_6^{2+} \rightarrow [(NH_3)_5CoClCr(H_2O)_5]^{4+}$$

$$[(NH_3)_5CoClCr(H_2O)_5]^{4+} \xrightarrow{5H^+} Co^{2+} + 5NH_4^+ + [Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$$

4–4. Các phản ứng sau đây thuộc loại phản ứng nào ? (oxi hoá – khử, axit – bazơ, tạo phức, thuỷ phân...(nói rõ chất nào là chất oxi hoá ? chất khử ? là axit ? là bazơ ?...)

$$2NH_3 + NaOCl + H_2SO_4 \rightarrow N_2H_6SO_4 + NaCl + H_2O$$

$$N_2H_6SO_4 + 2NH_3 \rightarrow N_2H_4 + (NH_4)_2SO_4$$

$$NOCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl + N_2O_4$$

https://tieulun.hopto.org

$POCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 3HCl$

$Na[Al(OH)_4] + SO_3 \rightarrow Al(OH)_3 + NaHSO_4$

$2NaBH_4 + H_2SO_4 \rightarrow 2H_2 + Na_2SO_4 + B_2H_6$

$HSO_4^- + H_2O \rightarrow H_3O^+ + SO_4^{2-}$

$CH_3NH_2 + H_2O \rightarrow CH_3NH_3^+ + OH^-$

$Au(CN)_2 + Zn \rightarrow Zn^{2+} + Au + 2CN^-$

$2N_2H_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2N_2H_5^+ + 2HSO_4^-$

4–5. Câu hỏi trên (4–4) với các phản ứng sau :

$AgBr + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow [Na_3Ag(S_2O_3)_2] + NaBr$

$HCN + H_2O \rightarrow H_3O^+ + CN^-$

$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow Hg + HgNH_2Cl + NH_4^+ + Cl^-$

$IO_3^- + 2HCl + N_2H_4 \rightarrow ICl_2^- + N_2 + 3H_2O$

$Mg(OH)_2 + 2NH_4^+ \rightarrow 2NH_3 + 2H_2O + Mg^{2+}$

$2CCl_4 + K_2CrO_4 \rightarrow 2Cl_2CO + CrO_2Cl_2 + 2KCl$

$V(OH)_4^+ + Cr^{2+} + 2H^+ \rightarrow VO^{2+} + Cr^{3+} + 3H_2O$

$CH_3NH_2 + H_2O \rightarrow CH_3NH_3^+ + OH^-$

$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl \rightarrow 3H_2PtCl_6 + 4NO + 8H_2O$

$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$

Chương 5

PHẢN ỨNG KẾT TỦA

NHỮNG NÉT CHÍNH TRONG CHƯƠNG

§5.1. Sự hoà tan các muối

§5.2. Phản ứng kết tủa

§5.3. Tích số tan và độ tan

§5.4. Sự kết tủa của các chất ít tan

§5.5. Sự kết tủa phân đoạn

§5.6. Sự kết tủa đồng thời

§5.7. Sự hoà tan kết tủa.

Như phần trên đã nêu : Thuộc phản ứng trao đổi có hai loại phản ứng quan trọng là phản ứng kết tủa và phản ứng axit – bazơ. Trong chương 5 ta xét phản ứng kết tủa và chương 6 dành cho phản ứng axit – bazơ.

§1. SỰ HOÀ TAN CÁC MUỐI

1.1. Năng lượng tách các ion

Ta đã biết rằng bản thân các tinh thể muối đã được tạo nên từ các ion. Khi hoà tan trong nước thì các ion tách rời nhau. Sự phân li trong nước xảy ra dễ dàng vì nước có hằng số điện môi (kí hiệu là D) cao : $D_{H_2O} = 82$.

Nếu so sánh năng lượng cần thiết để làm cho hai ion ví dụ Na^+ và Cl^- (trong muối NaCl) tách xa nhau đến vô cực (tức là khoảng cách để các ion không còn ảnh hưởng đến nhau) trong nước và trong chân không ta có.

Trong chân không

Các ion tương tác với nhau bằng lực hút tĩnh điện F_{ck}.

$$F_{ck} = \frac{q_1q_2}{r^2} = \frac{e_1e_2}{r^2}$$

– Hằng số điện môi của chân không bằng 1.

– r là khoảng cách của 2 ion.

Trong nước

Các ion tương tác với nhau bằng lực hút tĩnh điện F_n

$$F_n = \frac{q_1q_2}{r^2} = -\frac{e_1e_2}{Dr^2}$$

D là hằng số điện môi của nước

– r là khoảng cách của 2 ion

https://tieulun.hopto.org

Năng lượng tách các ion xa nhau tới vô cực ∞

$$E_{ck} = \int_{2\overset{o}{A}}^{\infty} F_{ck}\,dr = \frac{(4,8\times 10^{-10})^2}{2\times 10^{-8}}$$

($2\overset{o}{A}$ là khoảng cách của Na^+ và Cl^- và bằng 2×10^{-8} cm)

$E_{ck} = 1,15 \times 10^{-11}$ erg (đối với một cặp ion Na^+ và Cl^-)

$$E_{ck} = \frac{1,15 \times 10^{-11}\ \text{erg}}{\dfrac{10^7\ \text{erg}}{\text{J}}} \times \frac{6,02\times 10^{23}}{\text{mol}}$$

= 690 kJ/mol NaCl *

Năng lượng tách các ion xa nhau tới ∞

$$E_n = \int_{2\overset{o}{A}}^{\infty} E_n\,dr = \frac{(4,8\times 10^{-10})^2}{82\times 2\times 10^{-8}}$$

$E_n = 0,014 \times 10^{-11}$ erg (đối với một cặp ion Na^+ và Cl^-)

$$E_n = \frac{0,014 \times 10^{-11}\ \text{erg}}{\dfrac{10^7\ \text{erg}}{\text{J}}} \times \frac{6,02\times 10^{23}}{\text{mol}}$$

= 8,4 kJ/mol NaCl

Qua ví dụ trên ta thấy trong nước năng lượng cần thiết để tách các ion xa nhau nhỏ hơn trong chân không (hay trong không khí) 82 lần.

Nhưng năng lượng cần thiết đó lấy ở đâu ra ? Chủ yếu là từ năng lượng hiđrat hoá các ion.

1.2. Sự hiđrat hoá các ion

1.2.1. Năng lượng hiđrat hoá : Trong quá trình hoà tan có sự tương tác giữa các ion và các phân tử của dung môi bằng lực hút ion – lưỡng cực. Quá trình hiđrat hoá là quá trình tỏa nhiệt.

Ví dụ : $M^{n+}_{(k)} + n H_2O_{(l)} \rightarrow M^{n+}.\,n H_2O \qquad \Delta H_h < 0$

$X^-_{(k)} + m H_2O_{(l)} \rightarrow X^-.\,m H_2O \qquad \Delta H_h < 0$

Năng lượng hiđrat hoá các ion là năng lượng ứng với quá trình chuyển các ion từ trạng thái khí (ion tự do) sang dung dịch.

Năng lượng hiđrat hoá được xác định bằng phương trình Booc (Born) :

$$\Delta H_h = -\frac{z^2e^2}{2r}\left(1-\frac{1}{D}\right)$$

Trong đó : Z là điện tích của ion (+) hay ion (–) ;

e là điện tích của electron ;

r là bán kính ion ;

D là hằng số điện môi của dung môi.

---

* Trên đây là kết quả tính toán gần đúng, chẳng hạn không tính đến yếu tố hình học trong mạng lưới tinh thể ion, lấy tròn khoảng cách giữa các ion...

Từ phương trình Booc, ta thấy năng lượng hiđrat hoá (năng lượng toả ra) càng lớn nếu :

a) Bán kính ion càng nhỏ

b) Điện tích ion càng lớn

c) Hằng số điện môi của dung môi càng lớn.

Như vậy, trong một dung môi thì tương tác ion – lưỡng cực thể hiện mạnh nhất ở các cation vì bán kính của cation thường nhỏ, nhất là khi có điện tích lớn. (Xem bảng năng lượng hiđrat hoá của một số ion, mục năng lượng hiđrat hoá, chương 1)

1.2.2. Mức độ hiđrat hoá các ion

Trong ví dụ nêu trên :

$$M^{n+}_{(k)} + n H_2O_{(l)} \rightarrow M^{n+}.\,n H_2O$$

$$X^-_{(k)} + m H_2O_{(l)} \rightarrow X^-_{(aq)}.\,m H_2O$$

m và n là số phân tử nước kết hợp với ion M^{n+} hay X^-.

m và n cho biết mức độ hiđrat hoá các ion.

Mức độ hiđrat hoá các ion được thể hiện qua năng lượng hiđrat hoá của chúng và được xác định bằng thực nghiệm về sự vận chuyển các phân tử nước bởi các ion khi điện phân.

Các bảng 5.1, 5.2 sau đây nêu một số ví dụ về độ dẫn điện của các muối clorua kiềm và mức độ hiđrat hoá của các ion.

BẢNG 5.1. ĐỘ DẪN ĐIỆN CỦA CÁC MUỐI KIM LOẠI KIỀM

Chất	Bán kính cation (A^o)	Độ dẫn điện λ ($om^{-1}.cm^2$)	
		Ở trạng thái nóng chảy	Trong dung dịch nước 0,01N
LiCl	0,60	166,6	92,1
NaCl	0,95	135,5	102,0
KCl	1,32	103,5	122,4
CsCl	1,69	66,7	125,2
		λ giảm do kích thước ion tăng	λ tăng do mức độ hiđrat hoá giảm

BẢNG 5.2. MỨC ĐỘ HIĐRAT HOÁ CỦA CÁC ION (TRONG DUNG DỊCH 1N)

Ion	Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Cl^-	Br^-	I^-
Số phân tử H_2O liên kết với ion	13	8	4	4	14	10	8	4	3	2	3

Qua hai bảng trên ta thấy, ion Li^+ có bán kính nhỏ nhất nên mức độ hiđrat hoá lớn nhất. Điều đó làm giảm tốc độ dịch chuyển của chúng trong dung dịch, làm cho độ dẫn điện của chúng nhỏ hơn so với dung dịch các muối kim loại kiềm khác.

https://tieulun.hopto.org

Tuy vậy, nếu loại trừ hiện tượng hiđrat hoá thì ta sẽ thấy tốc độ dịch chuyển của LiCl nóng chảy nhanh nhất, do đó có độ dẫn điện lớn nhất so với muối các kim loại khác ở trạng thái nóng chảy.

Sau này ta sẽ thấy rằng chính vì năng lượng hiđrat hoá của liti rất lớn nên nó đứng đầu dãy hoạt động hoá học của các kim loại.

Như vậy, năng lượng hiđrat hoá của các ion do tương tác của các ion và các lưỡng cực của dung môi nước bù trừ được năng lượng cần thiết để tách các ion ra khỏi mạng tinh thể. Chính vì vậy mà sự hoà tan các muối ion thường là quá trình phát nhiệt.

1.2.3. Trường hợp phân li các hợp chất cộng hoá trị

Trong trường hợp phân li các hợp chất cộng hoá trị như HCl, CH_3COOH...Sự điện li xảy ra như sau :

Ví dụ : $HCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

Các liên kết trong phân tử HCl và H_2O đều có tính chất cộng hoá trị. Sự ion hoá xảy ra trong dung dịch là do năng lượng hiđrat hoá cao của ion H^+ (proton) khi nó chuyển thành $H_3O^+_{(aq)}$, bù trừ cho năng lượng phá vỡ các liên kết cộng hoá trị. (Ta sẽ xét kĩ vấn đề này trong chương axit – bazơ).

1.3. Mô tả các phản ứng hoá học trong dung dịch nước

Có ba loại phương trình để thể hiện các phản ứng ion trong dung dịch nước : phương trình phân tử, phương trình ion đầy đủ và phương trình ion rút gọn.

Trong các phương trình ion, cần chú ý cân bằng các nguyên tử và cân bằng điện tích.

Ví dụ : Khi trộn dung dịch bạc nitrat và natri cromat, một chất rắn màu đỏ gạch là bạc cromat (Ag_2CrO_4) được tạo thành.

Ta có thể thể hiện sự biến đổi trên bằng ba kiểu phương trình phản ứng sau :

1. Phương trình phân tử

Phương trình phân tử không cho biết sự biến đổi thực sự xảy ra trong phản ứng vì các chất phản ứng và sản phẩm đều được viết dưới dạng phân tử, dường như chúng là những hợp chất không phân li.

$$2AgNO_{3(aq)} + Na_2CrO_{4(aq)} \rightarrow Ag_2CrO_{4(r)} + 2NaNO_{3(aq)}$$

2. Phương trình ion đầy đủ

Phương trình ion đầy đủ mô tả phản ứng gần với thực tế hơn vì tất cả các hợp chất ion đều được phân li thành ion. Ở đây chỉ riêng bạc cromat ($Ag_2C_2O_4$) được thể hiện là chất không bị phân li.

$$2Ag^+_{(aq)} + 2NO^-_{3\,(aq)} + 2Na^+_{(aq)} + CrO^{2-}_{4(aq)} \rightarrow Ag_2CrO_{4(r)} + 2Na^+_{(aq)} + 2NO^-_{3\,(aq)}$$

Cần lưu ý rằng các ion $Na^+_{(aq)}$ và $NO^-_{3\,(aq)}$ đều *không thay đổi* trong phương trình phản ứng. Chúng được gọi là các ion khán giả vì chúng không tham gia vào các biến đổi

hoá học thực sự. Các ion này được hiện diện như là một phần của chất phản ứng. Nói khác đi, ta không thể thêm ion Ag^+ mà không kèm theo một anion. Ở đây là NO_3^-.

3. Phương trình ion rút gọn

Phương trình ion rút gọn loại trừ các ion khán giả để làm nổi bật lên những biến đổi hoá học đã thực sự xảy ra :

$$2Ag^+_{(aq)} + CrO^{2-}_{4(aq)} \rightarrow Ag_2CrO_{4(r)}$$

Sự tạo thành bạc cromat rắn từ các ion bạc và ion cromat là sự biến đổi duy nhất đã xảy ra trong phản ứng trên.

Nếu ta trộn dung dịch kali cromat (K_2CrO_4) và bạc axetat ($AgCH_3COO$) thì sự biến đổi tương tự cũng sẽ xảy ra, chỉ có các ion khán giả là khác nhau ($K^+_{(aq)}$ và $CH_3COO^-_{(aq)}$ thay thế cho $Na^+_{(aq)}$ và $NO^-_{3(aq)}$)

Như vậy, viết phương trình ion rút gọn là cách tốt nhất để mô tả những biến đổi thực sự đã xảy ra trong các phản ứng ion trong nước.

Mặt khác, nếu cần tiến hành những tính toán tỉ lượng có liên quan đến khối lượng các chất thì lại cần phải biết công thức đầy đủ của tất cả các chất. Trong trường hợp này thì phương trình phân tử lại tỏ ra cần thiết.

Phương trình ion đầy đủ là cầu nối giữa hai kiểu phương trình trên.

Cần chú ý rằng : chỉ những chất điện li mạnh (axit mạnh, bazơ mạnh tan, muối ion tan) mới được viết dưới dạng ion trong phương trình ion.

§2. PHẢN ỨNG KẾT TỦA

Phản ứng kết tủa là phản ứng trao đổi trong đó một trong những sản phẩm là hợp chất không tan gọi là *chất kết tủa.*

$$MA_{(aq)} + BX_{(aq)} \rightarrow MX_{(r)} + BA_{(aq)}$$

Ví dụ : $PbCl_{2(aq)} + Na_2SO_{4(aq)} \rightarrow PbSO_{4(r)} + 2NaCl_{(aq)}$

Vì thực chất, phản ứng kết tủa là phản ứng giữa các ion trong dung dịch để tạo ra một hợp chất ion không tan tách ra khỏi dung dịch.

$$Pb^{2+}_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)} + 2Na^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)} \rightarrow PbSO_{4(r)} + 2Na^+_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)}$$

hay : $Pb^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)} \rightarrow PbSO_{4(r)}$

Chất không tan được tạo ra do lực hút tĩnh điện giữa các ion (của chất kết tủa) trội hơn lực hút giữa các phân tử nước với các ion để trở thành ion hiđrat hoá với dịch chuyển hỗn loạn trong toàn dung dịch.

https://tieulun.hopto.org

Làm thế nào để biết phản ứng có kết tủa hay không khi ta trộn dung dịch của hai hợp chất ion với nhau ?

1. Xét xem có những ion nào có mặt trong các chất phản ứng.

2. Xét xem có thể tạo thành những tổ hợp cation – anion nào.

3. Dự đoán xem tổ hợp nào không tan

Bước thứ ba là bước khó nhất.

Trước hết, cần biết chất nào là chất không tan, chất tan... Các chất ít tan thường được gọi chất không tan. (Không có muối nào hoàn toàn không tan trong nước).

Chất không tan là những chất có độ tan $S < 0,01$ mol/L.

Chất tan là những chất có độ tan $S > 0,1$ mol/L.

Chất tan vừa là những chất có độ tan S trong khoảng $0,1 \text{ mol/L} > S > 0,01$ mol/L.

Quy ước về chất tan, chất không tan nói trên có tính chất tuỳ tiện, không thống nhất. Muốn chính xác hơn phải xét đến tích số tan của các chất ở phần sau.

Trên thực tế, cần nhớ một số quy tắc sau :

Các hợp chất ion tan

1. Tất cả các muối thường gặp của nhóm IA (các ion Li^+, Na^+, K^+,...) và amoni (NH_4^+) đều tan.

2. Tất cả các muối thường gặp có gốc nitrat (NO_3^-), axetat (CH_3COO^-) và hầu hết các muối peclorat (ClO_4^-) đều tan.

3. Tất cả các muối halogenua thường gặp (clorua Cl^-; bromua Br^-; iođua I^-) đều tan *trừ* muối Ag^+, Pb^{2+}, Cu^+ và Hg_2^{2+}.

4. Tất cả các muối sunfat thường gặp đều tan *trừ* muối sunfat Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} và Pb^{2+}.

Các hợp chất ion không tan

1. Tất cả hiđroxit thường gặp của các kim loại đều không tan trừ hiđroxit của nhóm IA và phần lớn nhóm IIA (bắt đầu từ Ca^{2+})

2. Tất cả các muối cacbonat (CO_3^{2-}) và phophat (PO_4^{3-}) thường gặp đều không tan *trừ* cacbonat và phophat của nhóm IA và amoni (NH_4^+).

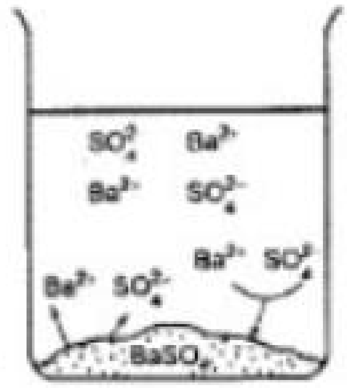
3. Tất cả các muối sunfua thường gặp đều không tan *trừ* sunfua của nhóm IA, nhóm IIA và amoni.

Quy tắc trên không bao quát được tất cả các hợp chất ion nhưng nắm được quy tắc này có thể dự đoán được kết quả của một số lớn các phản ứng kết tủa.

§3. HẰNG SỐ TÍCH SỐ TAN (thường gọi tắt là tích số tan)

3.1. Biểu thức hằng số tích số tan

Chẳng hạn ta cho một gam bari sunfat rắn ($BaSO_4$) vào một lít nước ở 25°C và quấy cho tới khi dung dịch *bão hoà*. Chỉ có 0,0025g $BaSO_4$ tan trong 1 lít nước dù ta thêm bao nhiêu $BaSO_4$ cũng vậy.



Hình 5.1.

Trong dung dịch bão hoà của một muối ít tan như $BaSO_4$, các ion vẫn liên tục rời khỏi dung dịch nhập vào chất rắn (mũi tên ↓) và rời khỏi chất rắn đi vào dung dịch (mũi tên ↑). Trong dung dịch vẫn còn các ion Ba^{2+} và SO_4^{2-} với nồng độ rất thấp.

Phần $BaSO_4$ tan bị phân li hoàn toàn thành ion

$$BaSO_{4(aq)} \rightarrow Ba^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

Trong dung dịch bão hoà, $BaSO_4$ rắn nằm cân bằng với các ion.

$$BaSO_{4(r)} \rightleftarrows Ba^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

Hằng số cân bằng K_c bằng :

$$K_c = \frac{[Ba^{2+}_{(aq)}][SO^{2-}_{4(aq)}]}{[BaSO_{4(r)}]}$$

Các chất rắn nguyên chất (như $BaSO_4$ ta đang xét) có *nồng độ* là số mol chất rắn trong 1 dm^3 (1 lít) chất rắn đó ở nhiệt độ đã cho. Hơn nữa, vì thể tích chất rắn tăng rất ít theo nhiệt độ nên nồng độ của nó cũng tăng không đáng kể. Vì vậy người ta coi *nồng độ chất rắn nguyên chất là một hằng số*. (Cũng lí luận như vậy, người ta coi nồng độ chất lỏng nguyên chất là một hằng số).

Từ phương trình trên ta có :

$$\left[Ba^{2+}_{(aq)}\right]\left[SO^{2-}_{4(aq)}\right] = \underbrace{K_C}_{\text{1 hằng số}} \times \underbrace{\left[BaSO_{4(r)}\right]}_{\text{1 hằng số}} = \text{một hằng số mới}$$

Hằng số mới đó được gọi là *hằng số tích số tan*, thường gọi tắt là *tích số tan* và kí hiệu là T.

Biểu thức tích số tan của $BaSO_4$ là :

$$T = \left[Ba^{2+}\right]\left[SO_4^{2-}\right]$$

Để đơn giản, từ đây trong biểu thức tích số tan, các ion trong dung dịch không ghi kèm theo kí hiệu aq.

Trong biểu thức tích số tan, tất cả nồng độ các ion đều được biểu diễn theo mol/L.

Biểu thức tích số tan đối với những chất ít tan có công thức chung A_xB_y có dạng sau :

$$A_xB_{y(r)} \rightleftarrows x\,A^{y+}_{(aq)} + y\,B^{x-}_{(aq)}$$

$$T = [A^{y+}]^x\,[B^{x-}]^y$$

https://tieulun.hopto.org

Một chất ở trạng thái rắn có thể được chỉ bằng nhiều cách : Chẳng hạn với $BaSO_4$ rắn : $BaSO_{4(r)}$ hoặc $BaSO_4\downarrow$ hoặc *$BaSO_4$*. Trong tài liệu này ta dùng cách ghi thứ nhất ($BaSO_{4(r)}$) để chỉ một chất rắn nằm cân bằng với các ion trong dung dịch bão hoà.

Trong một số trường hợp, số loại ion trong hợp chất lớn hơn 2 :

Ví dụ : $MgNH_4PO_{4(r)} \rightleftarrows Mg^{2+}_{(aq)} + NH^{+}_{4(aq)} + PO^{3-}_{4(aq)}$

Biểu thức tích số tan :

$$T = [Mg^{2+}]\,[NH_4^+]\,[PO_4^{3-}].$$

Trường hợp tích số tan của các sunfua kim loại không tan có hơi khác với các trường hợp nêu trên.

Các ion sunfua S^{2-} thuỷ phân rất mạnh nên thực tế không tồn tại trong nước. Nó tác dụng hoàn toàn với nước để tạo ra ion hiđro sunfua (HS^-) và ion hiđroxit (OH^-).

Chẳng hạn khi lắc mangan (II) sunfua trong nước, dung dịch có chứa các ion Mn^{2+}, HS^- và OH^-.

Mặc dù ion sunfua không tồn tại trong dung dịch nước nhưng ta có thể hình dung quá trình tan của mangan (II) sunfua như là tổng của hai bước :

$$MnS_{(r)} \rightleftarrows Mn^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)}$$

$$S^{2-}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow HS^-_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$MnS_{(r)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + HS^-_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

Như vậy, biểu thức tích số tan của MnS sẽ là :

$$T_{MnS} = [Mn^{2+}][HS^-][OH^-]$$

Qua những điều trình bày trên ta thấy : tích số tan của các chất ít tan thực chất là một hằng số cân bằng (hằng số tích số tan).

Cũng như đối với các hằng số cân bằng khác, giá trị của tích số tan chỉ thay đổi theo nhiệt độ chứ không phụ thuộc vào nồng độ của từng ion. Chẳng hạn trong dung dịch bão hoà $BaSO_4$.

$$BaSO_{4(r)} \rightleftarrows Ba^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

$$T_{BaSO_4} = [Ba^{2+}]\,[SO_4^{2-}] = 1{,}2 \times 10^{-10}$$

nếu ta thêm vào một lượng muối tan $Ba(NO_3)_2$ để tăng nồng độ của Ba^{2+} thì cân bằng sẽ chuyển dịch sang bên trái và nồng độ của ion SO_4^{2-} sẽ giảm đi , do có thêm $BaSO_4$ kết tủa.

Như vậy, giá trị của tích số tan vẫn không đổi.

Bảng sau đây ghi tích số tan của một số hợp chất ion ở 25°C làm ví dụ. Bảng đầy đủ hơn được xếp ở cuối chương.

BẢNG 5.3. TÍCH SỐ TAN CỦA MỘT SỐ MUỐI ÍT TAN*

Hợp chất	Công thức	Tích số tan T ở 25°C
Canxi cacbonat	$CaCO_3$	$3{,}3 \times 10^{-9}$
Stronxi cacbonat	$SrCO_3$	$9{,}4 \times 10^{-10}$
Bari cacbonat	$BaCO_3$	$8{,}1 \times 10^{-9}$
Canxi florua	CaF_2	$3{,}9 \times 10^{-11}$
Bari florua	BaF_2	$1{,}7 \times 10^{-6}$
Cađimi sunfua	CdS	$3{,}6 \times 10^{-29}$
Chì sunfua	PbS	$8{,}4 \times 10^{-28}$
Đồng sunfua	CuS	$8{,}7 \times 10^{-36}$
Thủy ngân sunfua	HgS	$3{,}0 \times 10^{-53}$
Đồng (I) clorua	CuCl	$1{,}9 \times 10^{-7}$
Bạc clorua	AgCl	$1{,}8 \times 10^{-10}$
Vàng (I) clorua	AuCl	$2{,}0 \times 10^{-13}$
Nhôm hiđroxit	$Al(OH)_3$	3×10^{-34}
Canxi hiđroxit	$Ca(OH)_2$	$6{,}5 \times 10^{-6}$
Kẽm hiđroxit	$Zn(OH)_2$	3×10^{-16}

* Xem thêm ở bảng 5-5 cuối chương.

Giới hạn sử dụng khái niệm tích số tan.

Khái niệm tích số tan chỉ đúng đối với dung dịch bão hoà trong đó tổng nồng độ của các ion không quá 0,01M. Đối với những dung dịch có nồng độ lớn hơn, giá trị của tích số tan không còn là hằng số nữa. Điều đó có nghĩa là không thể áp dụng khái niệm tích số tan đối với những chất tan như $CaSO_4$, $AgNO_3$...

Giá trị của tích số tan bao giờ cũng rất nhỏ, hiếm khi vượt quá 10^{-4} (có chất như thuỷ ngân (II) sunfua có tích số tan cực kì nhỏ $T_{HgS} = 3{,}0 \times 10^{-53}$).

Tích số tan của các muối ít tan thực chất là một hằng số cân bằng. Cũng như đối với các hằng số cân bằng khác, giá trị của tích số tan thay đổi theo nhiệt độ. Vì vậy, người ta thường ghi rõ tích số tan được xác định ở nhiệt độ nào nhưng thường là được xác định ở nhiệt độ chuẩn tức 298 K.

https://tieulun.hopto.org

3.2. Xác định tích số tan từ độ tan của một hợp chất

Độ tan của một hợp chất được biểu thị bằng số gam hoặc số mol chất đó tan trong nước để cho một lít dung dịch bão hoà ở một nhiệt độ xác định.

– Ví dụ 1 :

Một lít dung dịch bari sunfat bão hoà chứa 0,0025 g bari sunfat tan ở 25 °C. Xác định tích số tan của bari sunfat.

Giải.

Trong dung dịch bão hoà có cân bằng giữa chất rắn và các ion (do phần tan phân li ra)

$$BaSO_{4(r)} \rightleftarrows Ba^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

$$T_{BaSO_4} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

Từ độ tan của $BaSO_4$ trong nước cho trong đầu bài, ta tính được độ tan theo mol/L.

$$\frac{2,5 \times 10^{-3}\text{g } BaSO_4}{L} \times \frac{1\text{mol } BaSO_4}{233\text{g } BaSO_4} = \underset{(tan)}{1,1 \times 10^{-5}\text{mol } BaSO_4/L}$$

Ta biết : $BaSO_{4(r)} \rightleftarrows Ba^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$

(tan) : $1,1 \times 10^{-5}$ mol/L $\rightarrow 1,1 \times 10^{-5}$M $\quad 1,1 \times 10^{-5}$M

Trong dung dịch bão hoà

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 1,1 \times 10^{-5}M$$

$$T_{BaSO_4} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = (1,1 \times 10^{-5})^2 = 1,2 \times 10^{-10}$$

– Ví dụ 2 :

Một lít dung dịch bão hoà bạc cromat ở 25°C chứa 0,0435 g Ag_2CrO_4.

a) Tính tích số tan của muối đó.

b) So sánh độ tan của Ag_2CrO_4 với độ tan của $BaSO_4$ trong bài tập trên.

Giải.

$$Ag_2CrO_{4(r)} \rightarrow 2Ag^+_{(aq)} + CrO^{2-}_{4(aq)}$$

$$T = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$$

$$Ag_2CrO_{4(r)} \rightleftarrows 2Ag^+_{(aq)} + CrO^{2-}_{4(aq)}$$

(tan) $1,31 \times 10^{-4}$mol/L $\rightarrow 2 \times 1,31 \times 10^{-4}$M $\quad 1,31 \times 10^{-4}$M

$$T_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = (2,62 \times 10^{-4})^2(1,31 \times 10^{-4}) = 8,99 \times 10^{-12}$$

b) So sánh độ tan của Ag_2CrO_4 và $BaSO_4$.

Chất	*Độ tan mol/L*	*Tích số tan ở 25°C*
$BaSO_4$	$1,1 \times 10^{-5}$	$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1,1 \times 10^{-10}$
Ag_2CrO_4	$1,3 \times 10^{-4}$	$[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = 8,99 \times 10^{-12}$

Qua bảng trên ta thấy độ tan mol của Ag_2CrO_4 lớn hơn độ tan mol của $BaSO_4$.

Tuy nhiên $T_{Ag_2CrO_4} < T_{BaSO_4}$ vì biểu thức tích số tan của Ag_2CrO_4 chứa số hạng bình phương $[Ag^+]^2$.

3.3. Từ tích số tan xác định độ tan của hợp chất ít tan

– Ví dụ 1 :

Biết tích số tan của canxi cacbonat ở 25°C là $3,8 \times 10^{-9}$.

Xác định độ tan của $CaCO_3$ trong nước nguyên chất.

a) theo mol/L và b) theo g/L

Giải

Phương trình tan của $CaCO_3$

$$CaCO_{3(r)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + CO^{2-}_{3(aq)}$$

Trong dung dịch bão hoà $T_{CaCO_3} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$

a) Độ tan S theo mol/L

$$CaCO_{3(r)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + CO^{2-}_{3(aq)}$$

(tan) $S_{mol/L} \rightarrow S_{mol/L} \quad S_{mol/L}$

Vì T_{CaCO_3} là tích nồng độ ion canxi và ion cacbonat mà nồng độ của mỗi ion cũng là nồng độ của $CaCO_3$ tan.

$$T = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = S^2 = 3,8 \times 10^{-9}$$

$$S = [Ca^{2+}] = \sqrt{3,8 \times 10^{-9}} = 6,2 \times 10^{-5}M.$$

b) Độ tan theo g/L

Khối lượng mol của $CaCO_3$: $M_{CaCO_3} = 100$ g

$$S_{g/L} = 6,2 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times \frac{100g}{mol} = 0,0062 \text{ g/L}.$$

https://tieulun.hopto.org

- Ví dụ 2 :

Biết tích số tan của MgF_2 là $6,4 \times 10^{-9}$ ở 25°C. Xác định độ tan của MgF_2 theo mol/L và theo g/L.

Giải.

Phương trình cân bằng

$$MgF_{2(r)} \rightleftarrows Mg^{2+}_{(aq)} + 2F^{-}_{(aq)}$$

$$T_{MgF_2} = [Mg^{2+}]\,[F^-]^2$$

a) Theo phương trình trên độ tan của MgF_2 theo mol/L tương đương với nồng độ của Mg^{2+} trong dung dịch

$$MgF_{2(r)} \rightleftarrows Mg^{2+}_{(aq)} + 2F^{-}_{(aq)}$$

S mol/L → S mol/L 2S mol/L

$$T_{MgF_2} = [Mg^{2+}]\,[F^-]^2 = S \times (2S)^2 = 4S^3$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{T}{4}} = \sqrt[3]{\frac{6,4 \times 10^{-9}}{4}} = 1,2 \times 10^{-3}M.$$

b) Độ tan của MgF_2 theo g/L

$$M_{MgF_2} = 62,3 \text{ g/mol}$$

$$S\ g/L = \frac{1,2 \times 10^{-3}\text{mol}}{L} \times \frac{62,3\ g}{mol} = 0,075\ g/L$$

3.4. Dựa vào tích số tan so sánh độ tan tương đối của các chất

Người ta có thể dựa vào tích số tan để so sánh độ tan tương đối của các chất ít tan. Tuy nhiên, cần chú ý điều kiện sau đây.

Chẳng hạn đối với bạc clorua : $T_{AgCl} = 1,8 \times 10^{-10}$.

Trong khi đó đối với bạc cromat : $T_{Ag_2CrO_4} = 9,0 \times 10^{-12}$

Mặc dầu giá trị tích số tan của bạc cromat nhỏ hơn nhưng độ tan của nó lớn hơn độ tan của bạc clorua khoảng 10 lần. (Độ tan của AgCl là $1,3 \times 10^{-5}$M ; của Ag_2CrO_4 là $1,3 \times 10^{-4}$M)

Như vậy *sự so sánh chỉ đúng khi các chất có cùng tổng số ion.* Trong trường hợp đó, *hợp chất nào có tích số tan càng lớn, độ tan càng lớn.*

Chẳng hạn, có thể so sánh trực tiếp độ tan của các muối có tổng số ion là 2.

Ví dụ : tích số tan của hợp chất AgCl, AgBr, AgI lần lượt là $1,8 \times 10^{-10}$, $3,3 \times 10^{-13}$, $1,5 \times 10^{-16}$.

Dựa vào tích số tan, rút ra kết luận :

Độ tan $S_{AgCl} > S_{AgBr} > S_{AgI}$

Cũng tương tự như vậy, có thể so sánh độ tan của các muối có tổng số ion là 3. Chẳng hạn PbX_2.

$$T_{PbCl_2} = 1,7 \times 10^{-5}\ ;\ T_{PbBr_2} = 6,3 \times 10^{-6}\ ;\ T_{PbI_2} = 8,7 \times 10^{-9}$$

Vậy độ tan S : $S_{PbCl_2} > S_{PbBr_2} > S_{PbI_2}$

Cần chú ý là đối với các hợp chất gồm 3 ion, tỉ số cation : anion là 1 : 2 hay 2 :1 thì quan hệ giữa tích số tan và độ tan vẫn như trên vì biểu thức toán học đều như nhau ($4S^3$) trong các phép tính toán.

Ta xem thêm các ví dụ sau đây.

BẢNG 5.4. QUAN HỆ GIỮA TÍCH SỐ TAN T VÀ ĐỘ TAN S Ở 25°C

Tổng số ion	Công thức	Cation : anion	T	S(M)
2	$MgCO_3$	1 : 1	$3,5 \times 10^{-8}$	$1,9 \times 10^{-4}$
2	$PbSO_4$	1 : 1	$1,6 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-4}$
2	$BaCrO_4$	1 : 1	$2,1 \times 10^{-10}$	$1,4 \times 10^{-5}$
2	AgCl	1 : 1	$1,8 \times 10^{-10}$	$1,3 \times 10^{-5}$
3	$Ca(OH)_2$	1 : 2	$6,5 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-2}$
3	BaF_2	1 : 2	$1,5 \times 10^{-6}$	$7,2 \times 10^{-3}$
3	CaF_2	1 : 2	$3,2 \times 10^{-11}$	$2,0 \times 10^{-4}$
3	Ag_2CrO_4	1 : 2	$9,0 \times 10^{-12}$	$1,3 \times 10^{-4}$

§4. SỰ KẾT TỦA CỦA CÁC CHẤT ÍT TAN

Trong phần này ta xét những điều kiện để có thể xảy ra phản ứng kết tủa.

4.1. Tích số tan T và tỉ số phản ứng Q_t

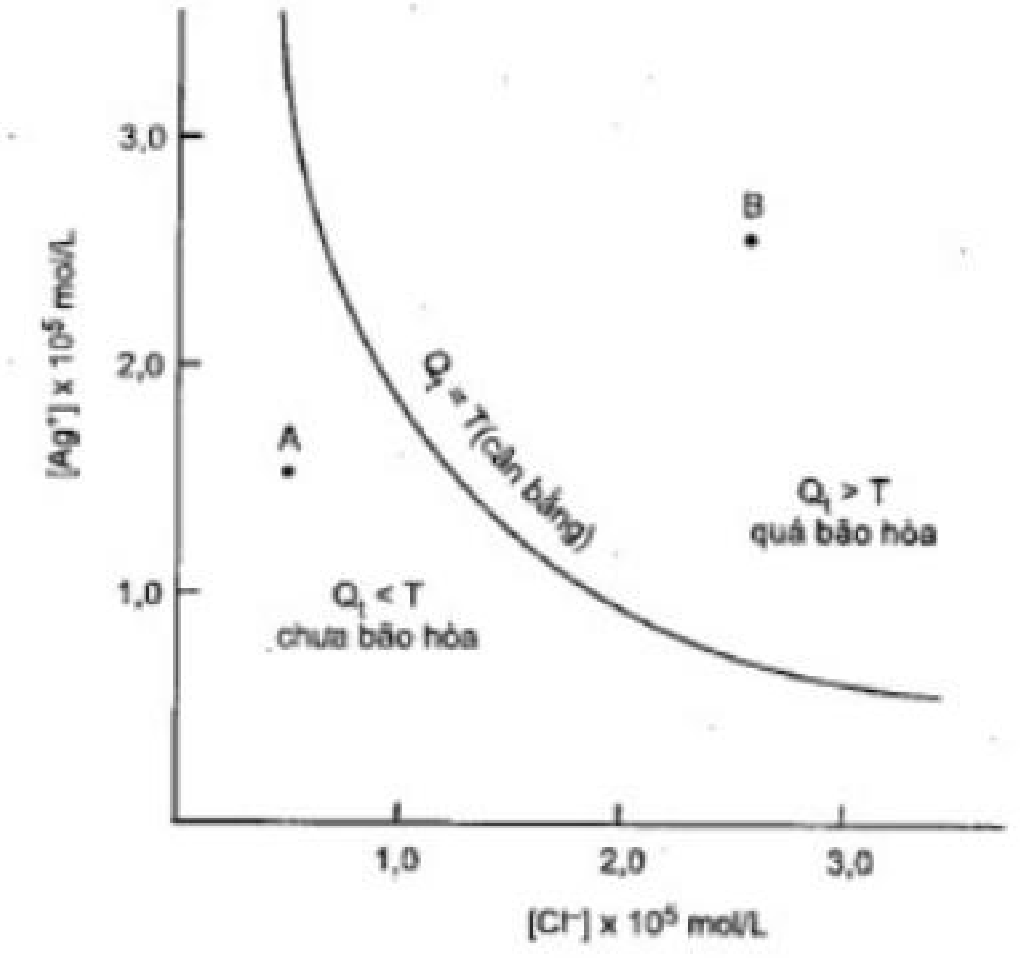
Ta đã biết AgCl rất ít tan trong nước và có tích số tan rất nhỏ.

https://tieulun.hopto.org

$$AgCl_{(r)} \rightleftarrows Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$T = [Ag^+][Cl^-] = 1,8 \times 10^{-10}$$

Nếu ta vẽ đồ thị thể hiện nồng độ các ion Ag^+ và Cl^- thoả mãn biểu thức tích số tan của AgCl, ta sẽ được đường cong trên hình vẽ sau.



Hình 5.2. Tích số tan của AgCl ($T = [Ag^+][Cl^-] = 1,8 \times 10^{-10}$)

Đường cong thể hiện mọi tổ hợp của các nồng độ ion bạc và ion clorua có thể nằm cân bằng với AgCl rắn.

Nếu điểm biểu diễn của dung dịch nằm bên trái đường cong (điểm A) thì dung dịch đó chưa bão hoà ($Q_t < T$).

Nếu nằm bên phải (điểm B) thì dung dịch đó quá bão hoà ($Q_t > T$).

Đường cong trên đồ thị thể hiện tất cả các tổ hợp của ion bạc và ion clorua nằm cân bằng với bạc clorua rắn.

Khi tính nồng độ các ion bằng tích số tan, ta nói rằng dung dịch đã bão hoà.

Muốn biết AgCl có kết tủa từ một dung dịch có nồng độ đã biết hay không, ta cần tính tỉ số phản ứng.

4.1.1. Biểu thức tỉ số phản ứng

Chẳng hạn đối với phản ứng

$$A_xB_{y(r)} \rightleftarrows xA^{y+}_{(aq)} + yB^{x-}_{(aq)}$$

tỉ số phản ứng Q_c sẽ là :

$$Q_c = \frac{[A^{y+}]^x[B^{x-}]^y}{[A_xB_y]}$$

Như đã nói ở phần tích số tan, vì A_xB_y là chất rắn nguyên chất có nồng độ không đổi nên ta cho hợp với Q_c thành một tỉ số phản ứng mới Q_t, có tên là tích số ion.

$$Q_c [A_xB_y] = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y = Q_t$$

Trong biểu thức trên $[A^{y+}]^x$ và $[B^{x-}]^y$ là nồng độ *hiện có* trong dung dịch chứ *không nhất thiết* phải là nồng độ lúc cân bằng.

Khi chất rắn nằm cân bằng với các ion A^{y+} và B^{x-} nghĩa là khi dung dịch bão hoà thì tích số ion Q_t bằng tích số tan T.

$Q_t = T$ khi dung dịch bão hoà.

4.1.2. Tích số ion Q_t và tích số tan T

Dựa vào tích số ion Q_t, ta có thể rút ra các kết luận quan trọng sau :

1. Nếu $Q_t < T$, hệ chưa đạt tới cân bằng, dung dịch chưa bão hoà.

Điều đó nói lên một trong hai vấn đề sau :

a) Nếu chất rắn A_xB_y có mặt trong dung dịch, nó sẽ tiếp tục tan cho tới khi đạt tới cân bằng (tới khi $Q_t = T$)

b) Nếu chất rắn A_xB_y không có sẵn trong dung dịch, có thể thêm vào dung dịch hoặc ion $A^{y+}_{(aq)}$ hoặc ion $B^{x-}_{(aq)}$ (hoặc cả hai) trước khi chất rắn A_xB_y bắt đầu kết tủa.

2. Nếu $Q_t = T$, hệ ở trạng thái cân bằng.

3. Nếu $Q_t > T$, hệ không ở trạng thái cân bằng; dung dịch quá bão hoà. Nồng độ của A^{y+} và B^{x-} trong dung dịch quá cao làm cho dung dịch không ổn định nên A_xB_y sẽ kết tủa.

Tóm lại :

1. Nếu $Q_t < T$, dung dịch chưa bão hoà và *không tạo thành kết tủa.*

2. Nếu $Q_t = T$, dung dịch bão hoà, *không có biến đổi gì xảy ra.*

3. Nếu $Q_t > T$, *tạo thành kết tủa* cho tới khi dung dịch bão hoà.

– Ví dụ 1 :

Trở lại đồ thị trên hình 5.2

• Ở điểm A (bên trái đường cong) : $[Ag^+] = 1,5 \times 10^{-5}M$; $[Cl^-] = 0,50 \times 10^{-5}M$

https://tieulun.hopto.org

Trong điều kiện đó :

$$Q_t = [Ag^+][Cl^-] = (1,5 \times 10^{-5})(0,50 \times 10^{-5}) = 0,75 \times 10^{-10}$$

Ở đây $Q_t < T$ ($0,75 \times 10^{-10} < 1,8 \times 10^{-10}$), như vậy các ion trong dung dịch chưa phản ứng để tạo thành sản phẩm không tan. Muốn tạo thành kết tủa, cần tăng thêm nồng độ của một hoặc cả hai ion.

Nếu AgCl có sẵn trong dung dịch, nó sẽ tan để tăng thêm nồng độ ion Ag^+ và Cl^- và quá trình sẽ tiếp diễn cho tới khi $Q_t = T$.

• *Ở điểm B* (bên phải đường cong) :

$$[Ag^+] = [Cl^-] = 2,5 \times 10^{-5}M.$$

Ở đây $\quad Q_t = [Ag^+][Cl^-] = (2,5 \times 10^{-5})^2 = 6,3 \times 10^{-10}$

$\quad Q_t > T$ ($6,3 \times 10^{-10} > 1,8 \times 10^{-10}$)

$Q_t > T$ có nghĩa là nồng độ của một hoặc cả hai ion quá lớn và cách đơn giản nhất để giảm nồng độ các ion là tạo thành AgCl không tan.

Sự kết tủa sẽ tiếp tục làm giảm nồng độ các ion trong dung dịch cho tới khi $Q_t = T$.

– Ví dụ 2 :

Người ta trộn 100 mL dung dịch 0,00075M Na_2SO_4 với 50,0 mL dung dịch bari clorua $BaCl_2$ 0,015M. Có xảy ra kết tủa không?

Giải.

– Trước hết ta tìm *lượng* mỗi chất tan khi bắt đầu trộn hai dung dịch

$$\frac{0,00075 \text{ mmol } Na_2SO_4}{mL} \times 100mL = 0,075 \text{ mmol } Na_2SO_4$$

$$\frac{0,015 \text{ mmol } BaCl_2}{mL} \times 50mL = 0,75 \text{ mmol } BaCl_2$$

– Nồng độ của mỗi chất tan khi bắt đầu trộn hai dung dịch

$$\frac{0,075 \text{ mmol } Na_2SO_4}{150mL} = 0,00050M\ Na_2SO_4$$

$$\frac{0,75 \text{ mmol } BaCl_2}{150mL} = 0,0050M\ BaCl_2$$

– Nồng độ của mỗi ion trong dung dịch mới :

$$Na_2SO_4 \xrightarrow{100\%} 2Na^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

$$0,00050M \quad \rightarrow \quad 0,0010M \quad 0,00050M$$

$$BaCl_{2(aq)} \xrightarrow{100\%} Ba^{2+}_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)}$$

$$0,0050M \quad \rightarrow \quad 0,0050M \quad 0,010M$$

Cả hai muối Na_2SO_4 và $BaCl_2$ đều là những muối ion tan. Tại thời điểm trộn hai dung dịch trên, dung dịch mới là hỗn hợp của các ion Na^+, SO_4^{2-}, Ba^{2+}, Cl^-. NaCl là muối tan, chỉ có $BaSO_4$ rất ít tan, vậy $BaSO_4$ sẽ kết tủa nếu $Q_t > T_{BaSO_4} = 1,1 \times 10^{-10}$

$$Q_t = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = (5,0 \times 10^{-3})(5,0 \times 10^{-4}) = 2,5 \times 10^{-6}$$

Vậy $Q_t > T$.

Vì $Q_t > T$ nên chất rắn *$BaSO_4$ sẽ kết tủa* cho đến khi $Q_t = T$.

– Ví dụ 3 :

Cho một dung dịch muối niken (II) có nồng độ $1,5 \times 10^{-6}M$. Thêm vào một lượng Na_2CO_3 để dung dịch có nồng độ $[CO_3^{2-}] = 6,0 \times 10^{-4}M$.

a) Hỏi có kết tủa $NiCO_3$ không ?

b) Nếu tăng nồng độ CO_3^{2-} lên 100 lần thì điều gì sẽ xảy ra.

Cho biết $T_{NiCO_3} = 6,6 \times 10^{-9}$.

Giải.

Khi một lượng nhỏ muối ít tan $NiCO_3$ tan trong nước sẽ xảy ra quá trình :

$$NiCO_{3(r)} \rightleftarrows Ni^{2+}_{(aq)} + CO^{2-}_{3(aq)}$$

$$T = [Ni^{2+}][CO_3^{2-}] = 6,6 \times 10^{-9}$$

a) $\quad Q_t = [Ni^{2+}][CO_3^{2-}] = (1,5 \times 10^{-6})(6,0 \times 10^{-4}) = 9,0 \times 10^{-10}$

$\quad Q_t < T \rightarrow$ không xảy ra kết tủa.

b) Tăng nồng độ CO_3^{2-} lên 100 lần tức là $[CO_3^{2-}] = 6,0 \times 10^{-2}M$

$\quad Q_t = (1,5 \times 10^{-6})(6,0 \times 10^{-2}) = 9,0 \times 10^{-8} > T = 6,6 \times 10^{-9}$

Như vậy sẽ xảy ra kết tủa, nồng độ của Ni^{2+} và CO_3^{2-} sẽ giảm đi cho tới khi tích nồng độ của chúng bằng tích số tan thì sẽ ngừng kết tủa.

– Ví dụ 4 :

Nồng độ $[Ba^{2+}]$ cần thiết là bao nhiêu để bắt đầu kết tủa $BaSO_4$ trong dung dịch Na_2SO_4 0,0015M?

Nguồn ion Ba^{2+} là một hợp chất ion tan như $BaCl_2$. Cho biết $T_{BaSO_4} = 1,1 \times 10^{-10}$.

https://tieulun.hopto.org

Giải

Na_2SO_4 là một hợp chất ion tan nên $[SO_4^{2-}] = 0,0015M$.

$$T_{BaSO_4} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1,1 \times 10^{-10}$$

$$[Ba^{2+}] = \frac{1,1\times10^{-10}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{1,1\times10^{-10}}{1,5\times10^{-3}} = 7,3 \times 10^{-8}M.$$

Thêm $BaCl_2$ vào để cho nồng độ ion bari là $7,3 \times 10^{-8}M$ để *thoả mãn vừa đúng* tích số tan của $BaSO_4$ nghĩa là $Q_t = T$.

Trên thực tế, thường cho dư một ít $BaCl_2$ để Q_t vượt quá T để cho $BaSO_4$ kết tủa.

– *Ví dụ 5 :*

Cho dung dịch trong đó ion Ni^{2+} có nồng độ là 0,010M.

a) Nồng độ ion sunfua S^{2-} tối thiểu phải là bao nhiêu để bắt đầu có kết tủa?

b) Khi nồng độ S^{2-} đạt tới 0,00010M thì nồng độ Ni^{2+} còn lại trong dung dịch là bao nhiêu? (cho biết $T_{NiS} = 3,0 \times 10^{-21}$).

Giải

$NiS_{(r)} \rightleftarrows Ni^{2+}_{(aq)} + S^{2-}$ (ở đây không tính đến phản ứng thuỷ phân của S^{2-})

$$T_{NiS} = [Ni^{2+}][S^{2-}] = (0,010)[S^{2-}] = 3,0 \times 10^{-21}$$

a) $$[S^{2-}] = \frac{T}{[Ni^{2+}]} = \frac{3,0\times10^{-21}}{0,010} = 3,0 \times 10^{-19}M.$$

Nếu tăng nồng độ S^{2-} thêm một chút thì $Q_t = [Ni^{2+}][S^{2-}]$ sẽ *lớn hơn T* và kết tủa sẽ bắt đầu.

b) Khi nồng độ S^{2-} đạt tới 0,00010M, lượng Ni^{2+} tối đa còn lại trong dung dịch là :

$$[Ni^{2+}] = \frac{T}{[S^{2-}]} = \frac{3,0\times10^{-21}}{0,00010} = 3,0 \times 10^{-17}M.$$

Điều đó có nghĩa là ion Ni(II) hầu như bị tách hết khỏi dung dịch vào lúc ion sunfua đạt tới một nồng độ rất thấp là $10^{-4}M$.

4.2. Hiệu ứng của ion chung đối với tích số tan của các chất ít tan

Xét một dung dịch bão hoà muối chì cromat

$$PbCrO_{4(r)} \rightleftarrows Pb^{2+}_{(aq)} + CrO^{2-}_{4(aq)}$$

$$T_{PbCrO_4} = [Pb^{2+}][CrO_4^{2-}] = 2,3 \times 10^{-13}$$

Ở một nhiệt độ đã cho, tích số tan chỉ phụ thuộc vào tích số các ion. Nếu nồng độ của một ion nào đó tăng thì nồng độ của các ion khác phải giảm để giữ cho giá trị của hằng số tích số tan không đổi.

Chẳng hạn ta thêm muối tan Na_2CrO_4 vào dung dịch bão hoà $PbCrO_4$ rắn. Nồng độ của ion chung (hay ion cùng tên) CrO_4^{2-} tăng, một số sẽ kết hợp với ion Pb^{2+} để tạo thành $PbCrO_4$ rắn. Kết quả là làm cân bằng dịch chuyển về bên trái

$$PbCrO_{4(r)} \rightleftarrows Pb^{2+}_{(aq)} + CrO^{2-}_{4(aq)}$$

Sau khi thêm Na_2CrO_4, nồng độ ion CrO_4^{2-} cao hơn nhưng nồng độ ion Pb^{2+} lại thấp hơn. Vì nồng độ của ion Pb^{2+} biểu thị cho lượng $PbCrO_4$ tan, như vậy độ tan của $PbCrO_4$ giảm đi.

Ta có cùng kết quả nếu hoà tan $PbCrO_4$ vào dung dịch Na_2CrO_4. Kết quả cũng tương tự nếu thêm một muối Pb(II) tan như $Pb(NO_3)_2$. Ion Pb^{2+} thêm vào sẽ kết hợp với một số ion CrO_4^{2-} và như vậy làm giảm lượng $PbCrO_4$ tan.

Qua những điều trình bày trên ta thấy :

Sự có mặt của ion chung làm giảm độ tan của các hợp chất ion ít tan.

– *Ví dụ 1 :*

a) Tính độ tan của canxi hiđroxit $Ca(OH)_2$ trong nước.

b) Độ tan của nó sẽ là bao nhiêu nếu hoà tan vào dung dịch $Ca(NO_3)_2$ 0,10M.

Cho biết $T_{Ca(OH)_2} = 6,5 \times 10^{-6}$.

Giải :

$$Ca(OH)_{2(r)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

a) $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$

tan — S mol/L — 2S mol/L

$$T_{Ca(OH)_2} = [Ca^{2+}][OH^-]^2 = S \times (2S)^2 = 4S^3 = 6,5 \times 10^{-6}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{6,5\times10^{-6}}{4}} = 1,2 \times 10^{-2}\ mol/L$$

b)

	$Ca(NO_3)_2$	$\rightleftarrows$	Ca^{2+}	$+\ 2NO_3^-$
	$Ca(OH)_{2(r)}$	$\rightleftarrows$	$Ca^{2+}_{(aq)}$	$+\ 2OH^-_{(aq)}$
	0,10M		0,10M	0
Khi cân bằng			0,10 + S'	2S'

https://tieulun.hopto.org

Vì tích số tan của $Ca(OH)_2$ nhỏ nên $S' << 0,10M$, do đó : $0,10 + S' \simeq 0,10$

$$T_{Ca(OH)_2} = [Ca^{2+}][OH^-]^2 = (0,10)(2S')^2 = 6,5 \times 10^{-6}$$

$$4S'^2 = \frac{6,5.10^{-6}}{0,10} \rightarrow S' \approx \sqrt{\frac{6,5.10^{-5}}{4}} = 4.10^{-3}M$$

– Độ tan của $Ca(OH)_2$ trong nước : $S = 1,2 \times 10^{-2}$ mol/L

– Độ tan của $Ca(OH)_2$ trong dung dịch $Ca(NO_3)_2$ 0,10M : $S' = 4 \times 10^{-3}$ mol/L

Như vậy, khi có mặt ion chung Ca^{2+}, độ tan của $Ca(OH)_2$ giảm hay nói khác đi, $Ca(OH)_2$ hoà tan trong nước nhiều hơn trong dung dịch $Ca(NO_3)_2$.

– Ví dụ 2 :

Biết rằng độ tan của AgCl trong nước là $1,3 \times 10^{-5}$ mol/L (0,001 g/L) ở 25°C. Nếu cho một ít tinh thể AgCl vào dung dịch NaCl 0,55M thì sẽ có bao nhiêu gam AgCl hoà tan trong một lít dung dịch đó.

Giải :

Độ tan S(M) của AgCl có thể biểu thị bằng nồng độ của ion Ag^+

$$S = [Ag^+]$$

Trong nước độ tan của AgCl bằng nồng độ của Ag^+ hoặc của Cl^-

Tuy nhiên trong dung dịch NaCl chứa ion chung Cl^-, độ tan của AgCl chỉ bằng nồng độ của Ag^+ và ở đây nồng độ của Ag^+ phải nhỏ hơn trong nước vì Cl^- dư đã làm cân bằng dịch chuyển về bên trái, do đó làm giảm nồng độ của ion Ag^+.

$$AgCl_{(r)} \rightleftarrows Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

← ion Cl^- (của NaCl) làm cân bằng dịch chuyển về bên trái.

Trong dung dịch NaCl :

$$AgCl_{(r)} \rightleftarrows Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

nồng độ ban đầu :	(M)	0	0,55M (do NaCl phân li)
nồng độ khi dung dịch hoà tan	(M)	S	S + 0,55

$$T_{AgCl} = 1,8 \times 10^{-10} = [Ag^+][Cl^-] = S(S + 0,55)$$

$$S^2 + 0,55S - T = 0$$

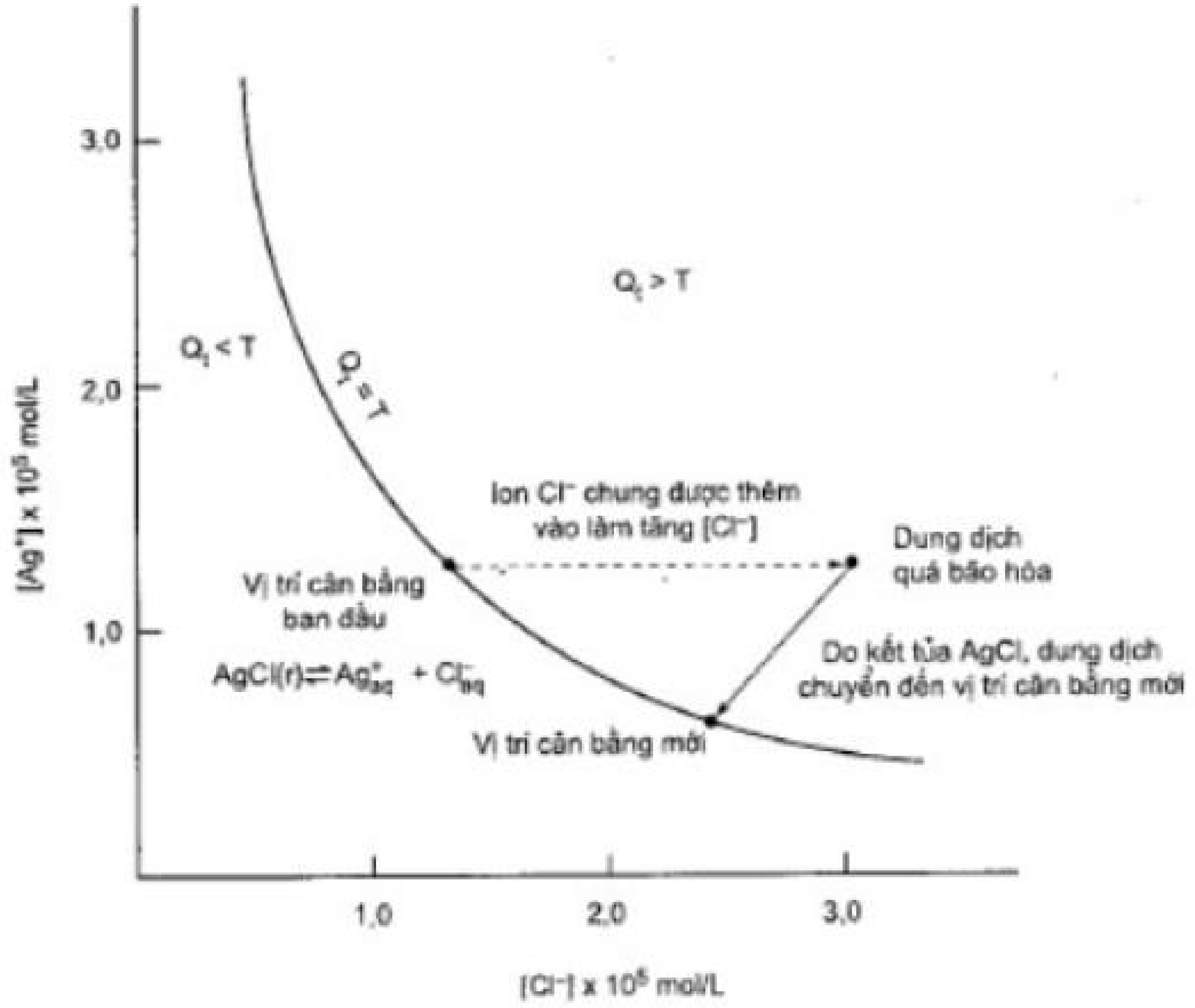
Vì T_{AgCl} rất nhỏ nên $S << 0,55$, do đó có thể coi gần đúng $(S + 0,55) \approx 0,55$. Điều giả định đó là hợp lí bởi vì khi chưa có ion chung Cl^- thì độ tan của AgCl cũng chỉ bằng $1,3 \times 10^{-5}$ M và khi có mặt Cl^- thì độ tan còn nhỏ hơn.

$$T_{AgCl} = 1,8 \times 10^{-10} = (S)(0,55)$$

$$S' = [Ag^+] = 3,3 \times 10^{-10} M$$

$$S_{trong\ nước} = 1,3 \times 10^{-5} M > S_{trong\ dd\ NaCl} = 3,3 \times 10^{-10} M$$

Ghi chú : Ta có thể minh hoạ hiệu ứng của ion chung bằng đồ thị sau :



Hình 5.3. Ion Cl^- dư thêm vào hỗn hợp cân bằng AgCl rắn và các ion Ag^+ và Cl^- với nồng độ bằng nhau (đường chấm chấm). Hệ trở lại cân bằng dọc theo đường đậm. (Độ dốc của đường thẳng là 1 vì cứ một ion Ag^+ tách khỏi dung dịch nhập vào chất rắn thì cũng một ion Cl^- bị tách khỏi dung dịch).

Ở vị trí cân bằng ban đầu, nồng độ $[Ag^+] = [Cl^-]$

Ở vị trí cân bằng mới $[Ag^+] < [Cl^-]$.

Hiệu ứng ion chung là cơ sở để tách các chất trong hoá học phân tích.

https://tieulun.hopto.org

§5. SỰ KẾT TỦA PHÂN ĐOẠN

Nhiều khi ta phải tách một số ion ra khỏi dung dịch trong khi đó nhiều ion khác có tính chất tương tự vẫn nằm lại trong dung dịch.

Quá trình tách đó gọi là *sự kết tủa phân đoạn.*

Xét một dung dịch chứa các ion Cl^-, Br^-, I^-. Các halogenua này thuộc cùng nhóm VII trong bảng tuần hoàn nên có những tính chất tương tự nhau.

Tuy vậy, trong đó vẫn có những khác biệt, chẳng hạn tích số tan.

Hợp chất	Tích số tan
AgCl	$1,8 \times 10^{-10}$
AgBr	$3,3 \times 10^{-13}$
AgI	$1,5 \times 10^{-16}$

Các tích số tan cho biết AgI ít tan hơn AgBr và AgBr ít tan hơn AgCl. (Sở dĩ như vậy là do ion I^- lớn hơn nên dễ bị phân cực* hơn ion Br^-, và ion Br^- lại dễ bị phân cực hơn ion Cl^-. Ngược lại ion F^- nhỏ hơn, ít bị phân cực nhất nên muối bạc florua (AgF) dễ tan trong nước)

– *Ví dụ 1 :*

Cho từ từ một ít bạc nitrat rắn vào mỗi dung dịch lần lượt chứa 0,00010M NaCl, NaBr, NaI.

Tính nồng độ Ag^+ cần thiết để bắt đầu kết tủa mỗi halogenua bạc nói trên. (NaCl, NaBr, NaI, $AgNO_3$ và $NaNO_3$ đều là những chất điện li mạnh, phân li hoàn toàn trong dung dịch loãng).

Xem tích số tan của các halogenua bạc ở phần trên.

Giải

Ta có ba dung dịch lần lượt chứa các ion Cl^-, Br^-, I^- có cùng nồng độ. Khi thêm ion Ag^+ vào, tất cả đều cho halogenua bạc không tan.

Ta tính nồng độ $[Ag^+]$ cần thiết để bắt đầu kết tủa mỗi halogenua bạc nói trên.

Đối với AgI

$$T_{AgI} = [Ag^+][I^-] = 1,5 \times 10^{-16}$$

* Sự biến dạng đám mây electron của một ion do một ion khác gây ra gọi là *sự phân cực hoá ion*. Sự phân cực hoá ion mạnh làm tăng lực hút giữa các ion làm cho muối kém tan.

$[I^-] = 1,0 \times 10^{-3}$ M, vậy nồng độ $[Ag^+]$ cần thiết phải hơi dư để bắt đầu kết tủa AgI là :

$$[Ag^+] = \frac{1,5 \times 10^{-16}}{[I^-]} = \frac{1,5 \times 10^{-16}}{1,0 \times 10^{-3}} = 1,5 \times 10^{-13}\,M$$

Như vậy, AgI bắt đầu kết tủa khi $[Ag^+] > 1,5 \times 10^{-13}$ M

Đối với AgBr

Lập lại cách tính toán trên.

$$T_{AgBr} = [Ag^+][Br^-] = 3,3 \times 10^{-13}$$

$$[Ag^+] = \frac{3,3 \times 10^{-13}}{[Br^-]} = \frac{3,3 \times 10^{-13}}{1,0 \times 10^{-3}} = 3,3 \times 10^{-10}\,M$$

Như vậy, AgBr bắt đầu kết tủa khi $[Ag^+] > 3,3 \times 10^{-10}$ M

Đối với AgCl

Để AgCl bắt đầu kết tủa :

$$T_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 1,8 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+] = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{1,0 \times 10^{-3}} = 1,8 \times 10^{-7}\,M$$

Như vậy, để kết tủa AgCl cần $[Ag^+] > 1,8 \times 10^{-7}$ M

Tóm lại :

Để kết tủa AgI $[Ag^+] > 1,5 \times 10^{-13}$ M

Để kết tủa AgBr $[Ag^+] > 3,3 \times 10^{-10}$ M

Để kết tủa AgCl $[Ag^+] > 1,8 \times 10^{-7}$ M

Các tính toán trên cho thấy khi thêm từ từ $AgNO_3$ vào các dung dịch 0,00010M NaCl, NaBr, NaI thì AgI kết tủa trước rồi đến AgBr và cuối cùng là AgCl.

Ta cũng có thể tính lượng I^- kết tủa trước khi Br^- bắt đầu kết tủa và lượng I^- và Br^- kết tủa trước khi Cl^- bắt đầu kết tủa.

– *Ví dụ 2 :* (xem thêm ví dụ 1)

a) Tính % I^- kết tủa trước khi AgBr kết tủa.

b) Tính % I^- và Br^- kết tủa trước khi AgCl kết tủa.

https://tieulun.hopto.org

Giải

a) Trong ví dụ 1, ta biết rằng AgBr bắt đầu kết tủa khi $[Ag^+] > 3,3 \times 10^{-10}$M.

Giá trị trên của $[Ag^+]$ có thể thay vào biểu thức T_{AgI} để xác định nồng độ $[I^-]$ còn lại trong dung dịch (không kết tủa) khi AgBr bắt đầu kết tủa.

$$T_{AgI} = [Ag^+][I^-] = 1,5 \times 10^{-16}$$

$$[I^-]_{\text{không kết tủa}} = \frac{1,5 \times 10^{-16}}{[Ag^+]} = \frac{1,5 \times 10^{-16}}{3,3 \times 10^{-10}} = 4,5 \times 10^{-7}\,M$$

Số % I^- không kết tủa là :

$$\%\,I^-_{\text{không kết tủa}} = \frac{[I^-]_{\text{không kết tủa}}}{[I^-]_{\text{ban đầu}}} \times 100\% = \frac{4,5 \times 10^{-7}M}{1,0 \times 10^{-3}M} \times 100\%$$

$$= 0,045\%\; I^-_{\text{không kết tủa}}$$

Như vậy 99,955% I^- đã kết tủa *trước khi* AgBr bắt đầu kết tủa.

b) Các tính toán tương tự cho biết *ngay trước khi* AgCl bắt đầu kết tủa :

$[Ag^+] = 1,8 \times 10^{-7}$ M (kết quả từ ví dụ 1)

$[I^-]_{\text{không kết tủa}}$ = ? (tính tương tự câu a)

$$T_{AgI} = [Ag^+][I^-] = 1,5 \times 10^{-16}$$

$$[I^-]_{\text{không kết tủa}} = \frac{1,5 \times 10^{-16}}{[Ag^+]} = \frac{1,5 \times 10^{-16}}{1,8 \times 10^{-7}} = 8,3 \times 10^{-10}\,M.$$

Số % I^- không kết tủa ngay trước khi AgCl kết tủa là

$$\%\,I^-_{\text{không kết tủa}} = \frac{[I^-]_{\text{không kết tủa}}}{[I^-]_{\text{ban đầu}}} \times 100\% = \frac{8,3 \times 10^{-10}M}{1,0 \times 10^{-3}M} \times 100\%$$

$= 0,000083\%$ I^- không kết tủa.

Như vậy 99,999917% I^- đã kết tủa trước khi AgCl bắt đầu kết tủa.

Cũng tương tự như trên, tính $[Br^-]$ kết tủa trước khi AgCl bắt đầu kết tủa.

$$T_{AgBr} = [Ag^+][Br^-] = 3,3 \times 10^{-13}$$

$$[Br^-]_{\text{không kết tủa}} = \frac{3,3 \times 10^{-13}}{[Ag^+]} = \frac{3,3 \times 10^{-13}}{1,8 \times 10^{-7}} = 1,8 \times 10^{-6}\,M$$

$$\%\,Br^-_{\text{không kết tủa}} = \frac{[Br^-]_{\text{không kết tủa}}}{[Br^-]_{\text{ban đầu}}} = \frac{1,8 \times 10^{-6}M}{1,0 \times 10^{-3}M} \times 100\%$$

$= 0,18\%$ Br^- không kết tủa.

Như vậy 99,82% Br^- đã kết tủa trước khi AgCl bắt đầu kết tủa.

Ta đã mô tả một loạt phản ứng xảy ra khi thêm từ từ $AgNO_3$ rắn vào dung dịch chứa 0,001M Cl^-, Br^-, I^-.

AgI bắt đầu kết tủa trước và 99,955% I^- đã kết tủa trước khi AgBr bắt đầu kết tủa.

Sau đó, đến AgBr bắt đầu kết tủa có 99,82% Br^- và 99,99997% I^- đã kết tủa trước khi AgCl kết tủa.

Điều đó chứng tỏ ta đã tách được các ion bằng phương pháp kết tủa phân đoạn.

Tổng quát hoá khái niệm kết tủa phân đoạn.

Khi trong dung dịch có hai hoặc nhiều ion A, B, C... cùng tạo kết tủa với ion X thì ion nào đòi hỏi nồng độ X nhỏ nhất để đạt tới giá trị tích số tan của nó thì ion đó sẽ kết tủa đầu tiên.

§6. CÂN BẰNG ĐỒNG THỜI

Nhiều axit yếu và bazơ yếu tác dụng với một số ion kim loại để tạo thành hợp chất khó tan.

Muốn biết điều kiện xảy ra phản ứng, ta phải tính đến cả cân bằng axit – bazơ cũng như cân bằng tan.

Ta xem các ví dụ sau :

– Ví dụ 1 :

Trộn dung dịch $Mg(NO_3)_2$ 0,10M với dung dịch amoniac 0,1M (một bazơ yếu), có tạo thành kết tủa $Mg(OH)_2$ không?

Cho biết $T_{Mg(OH)_2} = 1,5 \times 10^{-11}$ $\quad K_{bazơ(NH_3)} = 1,8 \times 10^{-5}$

Giải

Ở đây có hai cân bằng :

$$Mg(OH)_{2(r)} \rightleftarrows Mg^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \qquad T = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1,5 \times 10^{-11}$$

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

https://tieulun.hopto.org

Hằng số cân bằng bazơ : $K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1,8 \times 10^{-5}$

Tìm $[OH^-]$ trong dung dịch NH_3 0,1M

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

nồng độ ban đầu (M)	0,10	0	0
nồng độ khi cân bằng (M)	0,10 – x	x	x

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

Vì K_b nhỏ, coi $0,10 - x \simeq 0,10$

$$x^2 = 1,8 \times 10^{-6} \rightarrow x = 1,3 \times 10^{-3} M = [OH^-].$$

$Mg(NO_3)_2$ là một muối ion tan nên $[Mg^{2+}] = 0,10M$.

Tính tích số ion Q_t của $Mg(OH)_2$

$$Q_t = [Mg^{2+}]\,[OH^-]^2 = (0,10)(1,3 \times 10^{-3})^2 = 1,7 \times 10^{-7}$$

$$Q_t = 1,7 \times 10^{-7} > T = 1,5 \times 10^{-11}$$

Ta thấy $Q_t > T$, vậy $Mg(OH)_2$ sẽ kết tủa cho tới khi $Q_t = T$.

– Ví dụ 2 :

Tính nồng độ của dung dịch amoniac cần thiết để $Mg(OH)_2$ bắt đầu kết tủa khi trộn với dung dịch $Mg(NO_3)_2$ 0,10M ? (xem thêm ví dụ trên)

Giải

Ta cần xét cả hai cân bằng :

$$Mg(OH)_{2(r)} \rightleftarrows Mg^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \qquad T = 1,5 \times 10^{-11}$$

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)} \qquad K_b = 1,8 \times 10^{-5}$$

– Ta tìm $[OH^-]$ cần thiết để $Mg(OH)_2$ bắt đầu kết tủa khi $[Mg^{2+}] = 0,10M$

$$T_{Mg(OH)_2} = [Mg^{2+}]\,[OH^-]^2 = 1,5 \times 10^{-11}$$

$$[OH^-]^2 = \frac{1,5 \times 10^{-11}}{[Mg^{2+}]} = \frac{1,5 \times 10^{-11}}{0,10} = 1,5 \times 10^{-10}$$

$$[OH^-] = 1,2 \times 10^{-5} M.$$

– Bây giờ ta tìm nồng độ của NH_3 sinh ra $1,2 \times 10^{-5}$M $[OH^-]$

	$NH_{3(aq)}$	$+ H_2O_{(l)} \rightleftarrows NH^+_{4(aq)}$	$+ OH^-_{(aq)}$
nồng độ khi cân bằng (M)	$(x - 1,2 \times 10^{-5})$	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(1,2 \times 10^{-5})^2}{x - (1,2 \times 10^{-5})} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$1,8 \times 10^{-5} x - 2,16 \times 10^{-10} = 1,44 \times 10^{-10}$$

$$x = 2,0 \times 10^{-5} M = [NH_3] \text{ cần thiết.}$$

Dung dịch có nồng độ $[NH_3]$ hơi lớn hơn $2,0 \times 10^{-5}$M để $Mg(OH)_2$ bắt đầu kết tủa trong dung dịch $Mg(NO_3)_2$ 0,10M.

Có khả năng xảy ra trường hợp sau :

Khi thêm một chất phản ứng vào dung dịch bão hoà của một muối ít tan, muối này có thể chuyển thành một muối kém tan hơn.

Đây cũng là một ví dụ về cân bằng đồng thời.

– Ví dụ 3 :

Rỏ mấy giọt dung dịch K_2CrO_4, một chất điện li mạnh, vào một lượng nhỏ kết tủa $PbCl_2$ rồi lắc nhẹ hỗn hợp.

Hỏi $PbCl_2$ có chuyển thành $PbCrO_4$ không?

Cho biết : $PbCl_2$, một chất rắn màu trắng, $T = 1,7 \times 10^{-5}$.

$PbCrO_4$, một chất rắn màu vàng, $T = 1,8 \times 10^{-14}$.

Giải

Nếu $PbCl_2$ chuyển thành $PbCrO_4$ thì sẽ xảy ra phản ứng :

$$PbCl_{2(r)} + CrO^{2-}_{4(aq)} \rightleftarrows PbCrO_{4(r)} + 2Cl^-_{(aq)}$$

Và hằng số cân bằng của phản ứng $K_{p.ứ} > 1$, cân bằng chuyển dịch về bên phải.

Phản ứng trên là tổng của hai phản ứng mà ta đã biết hằng số cân bằng :

$$PbCl_{2(r)} \rightleftarrows Pb^{2+}_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)} \qquad K_1 = T_{PbCl_2} = 1,7 \times 10^{-5}$$

$$Pb^{2+}_{(aq)} + CrO^{2-}_{4(aq)} \rightleftarrows PbCrO_{4(r)} \qquad K_2 = \frac{1}{T_{PbCrO_4}} = \frac{1}{1,8 \times 10^{-14}}$$

Phản ứng chung :

$$PbCl_{2(r)} + CrO^{2-}_{4(aq)} \rightleftarrows PbCrO_{4(r)} + 2Cl^-_{(aq)} \qquad K_{p.ứ} = K_1 \times K_2$$

https://tieulun.hopto.org

Hằng số cân bằng của phản ứng chung $K_{p.ứ}$ bằng tích số hằng số cân bằng của các phản ứng thành phần : $K_{p.ứ} = K_1 \times K_2$.

(Cũng cần nhớ rằng hằng số cân bằng của phản ứng nghịch bằng số nghịch đảo hằng số cân bằng của phản ứng thuận : $K_{nghịch} = \frac{1}{K_{thuận}}$)

Trở lại phản ứng trên :

$$K_{p.ứ} = K_1 \times K_2 = 1,7 \times 10^{-5} \times \frac{1}{1,8 \times 10^{-14}} = 9,4 \times 10^8$$

Giá trị của hằng số cân bằng khá lớn chứng tỏ phản ứng chuyển dịch mạnh về bên phải, $PbCl_2$ màu trắng đã chuyển thành $PbCrO_4$ màu vàng.

§7. SỰ HOÀ TAN KẾT TỦA

Một kết tủa sẽ tan khi nồng độ các ion của nó giảm tới mức tích số ion nhỏ hơn tích số tan nghĩa là $Q_t < T$.

Kết tủa sẽ tan cho tới khi tích số ion bằng tích số tan $Q_t = T$.

Kết tủa sẽ tan theo ba kiểu phản ứng sau đây :

7.1. Chuyển một ion thành chất điện li yếu

Ví dụ :

a) Kết tủa $Al(OH)_3$ hoà tan trong axit :

H^+ của axit kết hợp với OH^- (trong dung dịch bão $Al(OH)_3$), tạo thành H_2O là một chất điện li yếu, kết quả là :

$$Q_t = [Al^{3+}][OH^-]^3 < T_{Al(OH)_3}$$

Cân bằng tan chuyển từ trái sang phải :

$$Al(OH)_{3(r)} \rightleftharpoons Al^{3+}_{(aq)} + 3OH^-_{(aq)}$$

$$3H^+_{(aq)} + 3OH^-_{(aq)} \rightarrow 3H_2O_{(l)}$$

phản ứng chung : $Al(OH)_{3(r)} + 3H^+_{(aq)} \rightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)}$

$Al(OH)_3$ bị hoà tan trong axit

b) Ion NH_4^+ (từ muối NH_4Cl chẳng hạn) hoà tan $Mg(OH)_2$

Ion NH_4^+ kết hợp với ion OH^- trong dung dịch $Mg(OH)_2$ bão hoà tạo thành H_2O và NH_3 là những chất điện li yếu, kết quả là :

$$Q_t = [Mg^{2+}][OH]^2 < T_{Mg(OH)_2}$$

$$Mg(OH)_{2(r)} \rightleftharpoons Mg^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

$$2NH^+_{4(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow 2NH_{3(aq)} + 2H_2O_{(l)}$$

Phản ứng chung : $Mg(OH)_{2(r)} + 2NH^+_{4\,(aq)} \rightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + 2NH_{3(aq)} + 2H_2O_{(l)}$

Kết quả là $Mg(OH)_{2(r)}$ bị hoà tan trong dung dịch NH_4Cl. Quá trình hoà tan $Mg(OH)_2$ trong dung dịch NH_4Cl là phản ứng ngược lại của sự kết tủa $Mg(OH)_2$ từ dung dịch amoniac NH_3 (ta đã xét ở trên).

c) Axit không oxi hoà tan một số sunfua kim loại

Chẳng hạn axit HCl 6M hoà tan MnS.

Ion H^+ của axit kết hợp với ion S^{2-} của muối sunfua tạo thành khí H_2S sủi bọt thoát ra khỏi dung dịch. Kết quả là :

$Q_t = [Mn^{2+}][S^{2-}] < T_{MnS}$ do đó MnS tan :

$$MnS_{(r)} \rightleftharpoons Mn^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)}$$

$$2H^+_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} \rightarrow H_2S_{(k)}$$

phản ứng chung : $MnS_{(r)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + H_2S_{(k)}$

7.2. Chuyển một ion thành chất khác bằng phản ứng oxi hoá – khử

Hầu hết các sunfua kim loại không tan bị hoà tan trong HNO_3 loãng vì ion NO_3^- oxi hoá ion S^{2-} thành đơn chất lưu huỳnh. Điều đó làm cho ion S^{2-} rời khỏi dung dịch.

$$3S^{2-}_{(aq)} + 2NO^-_{3(aq)} + 8H^+_{(aq)} \rightarrow 3S_{(r)} + 2NO_{(k)} + 4H_2O_{(l)}$$

Ví dụ : hoà tan CuS trong HNO_3 loãng :

$3 \times |\ CuS_{(r)} \rightleftharpoons Cu^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)}$ $\qquad T_{CuS} = 8,7 \times 10^{-36}$

$3S^{2-}_{(aq)} + 2NO^-_{3(aq)} + 8H^+_{(aq)} \rightarrow 3S_{(r)} + 2NO_{(k)} + 4H_2O_{(l)}$

$$3CuS_{(r)} + 2NO^-_{3\,(aq)} + 8H^+_{(aq)} \rightarrow 3Cu^{2+}_{(aq)} + 3S_{(r)} + 2NO_{(k)} + 4H_2O_{(l)}$$

https://tieulun.hopto.org

7.3. Tạo thành ion phức

Cation của nhiều hợp chất ít tan có khả năng tạo thành những ion phức, do đó có thể hoà tan một số hợp chất ít tan.

Một số ion kim loại có obitan hoá trị còn trống có khả năng nhận một hay nhiều cặp electron chưa liên kết của các phân tử và ion như NH_3, CN^-, OH^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^- tạo thành liên kết cho – nhận (hay liên kết phối trí). Các ligan này thay thế các phân tử H_2O của các ion kim loại hiđrat. Sự giảm nồng độ của các ion kim loại làm cân bằng tan chuyển dịch về bên phải.

Độ bền của một phức chất được đặc trưng bằng hằng số phân li $K_{p.l}$, là hằng số cân bằng của sự phân li thành ion kim loại và ligan.

Ví dụ : $[Cu(NH_3)_4]^{2+}_{(aq)} \rightleftarrows Cu^{2+}_{(aq)} + 4NH_{3(aq)}$

$$K_{p.l} = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 8,5 \times 10^{-13}$$

Đối với các phức chất có cùng số ligan, $K_{p.l}$ càng nhỏ, phức chất càng bền.

Ghi chú : Số nghịch đảo của hằng số phânli là hằng số bền (hay hằng số tạo thành phức chất K_{tt}).

Ví dụ : $Cu^{2+}_{(aq)} + 4NH_{3(aq)} \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+}_{(aq)}$

$$K_{tt} = \frac{1}{K_{p.l}}$$

Đồng (II) hiđroxit rắn hoà tan trong dung dịch NH_3 dư tạo thành ion phức $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ màu xanh thẫm. Sự giảm nồng độ Cu^{2+} làm cho tích số ion $[Cu^{2+}][OH^-]^2 < T_{Cu(OH)_2}$ vì vậy $Cu(OH)_2$ bị hoà tan.

$$Cu(OH)_{2(r)} \rightleftarrows Cu^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 4NH_{3(aq)} \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+}_{(aq)}$$

Phản ứng chung : $Cu(OH)_{2(r)} + 4NH_{3(aq)} \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$

Ta lấy một ví dụ khác : $Zn(OH)_2$ là một chất lưỡng tính. $Zn(OH)_2$ rắn hoà tan trong dung dịch NaOH dư do tạo thành phức chất $[Zn(OH)_4]^{2-}$:

$$Zn(OH)_{2(r)} + 2OH^-_{(aq)} \rightleftarrows [Zn(OH)_4]^{2-}_{(aq)}$$

Bài tập

5–1. a) Độ tan của $PbSO_4$ trong nước ở 25°C là $4,25 \times 10^{-3}$ g/100 mL dung dịch. Tính tích số tan của $PbSO_4$.

b) Độ tan của PbF_2 trong nước ở 25°C là 0,64 g/L. Tính tích số tan của PbF_2.

5–2. a) Tính độ tan của $Ca(OH)_2$ trong nước ở 25°C biết $T_{Ca(OH)_2} = 6,5 \times 10^{-6}$.

b) Tính độ tan của $Ca(OH)_2$ trong dung dịch $Ca(NO_3)_2$ 0,10M. So sánh kết quả với câu a).

5–3. Một dung dịch chứa ion niken (II) có nồng độ là $1,5 \times 10^{-6}$M. Cho một lượng Na_2CO_3 vào dung dịch đó để có nồng độ ion CO_3^{2-} là $6,0 \times 10^{-4}$M.

Hỏi :

a) Có kết tủa niken (II) cacbonat không?

b) Điều gì sẽ xảy ra nếu tăng nồng độ CO_3^{2-} lên 100 lần?

$$T_{NiCO_3} = 6,6 \times 10^{-9}$$

5–4. Nếu cho vào dung dịch muối stronti có nồng độ ion stronti là $2,5 \times 10^{-4}$M một lượng Na_2SO_4 để có nồng độ ion SO_4^{2-} là $2,5 \times 10^{-4}$M thì xảy ra điều gì?

$$T_{SrSO_4} = 2,8 \times 10^{-7}$$

5–5. Nồng độ Ni^{2+} trong nước là 0,010M. Hỏi

a) Nồng độ tối thiểu ion S^{2-} phải là bao nhiêu để bắt đầu kết tủa NiS.

b) Nồng độ của Ni^{2+} sẽ là bao nhiêu khi nồng độ của ion S^{2-} là 0,00010M ? Nhận xét kết quả.

$$T_{NiS} = 3 \times 10^{-21}.$$

5–6. Một dung dịch chứa ion Cd^{2+} và ion Ni^{2+} đều có nồng độ là 0,020M. Khi thêm ion sunfua, cả CdS và NiS đều kết tủa.

a) Chất nào kết tủa trước, NiS hay CdS?

b) Ngay trước khi ion kim loại thứ hai kết tủa, nồng độ của ion kim loại kết tủa trước còn lại là bao nhiêu?

c) Nhận xét kết quả.

Cho biết $T_{CdS} = 3,6 \times 10^{-29}$; $T_{NiS} = 3,0 \times 10^{-21}$.

https://tieulun.hopto.org

5–7. Mỗi cặp cation sau đây cùng tồn tại trong một dung dịch.

a) Ag^+ và Bi^{3+}

b) Fe^{2+} và K^+

Dùng các chất nào sau đây : HCl, $(NH_4)_2S$ hay NaOH để cho kết tủa một cation trong mỗi trường hợp trên.

(Xem tích số tan của các chất cần thiết trong bảng phụ lục)

5–8. Cần bao nhiêu mol NH_4Cl thêm vào 1,0 L dung dịch $Mg(NO_3)_2$ 0,10M và NH_3 0,10M để ngăn cản $Mg(OH)_2$ kết tủa.

$$T_{Mg(OH)_2} = 1,5 \times 10^{-11}$$

5–9. Ion Ag^+ tạo thành nhiều muối khó tan như AgCl, AgBr..., AgCl hay AgBr khó tan hơn? (tra bảng tích số tan)

Nếu cho đủ lượng ion bromua vào huyền phù $AgCl_{(r)}$, có thể chuyển AgCl thành AgBr được không?

5–10. Biết rằng $AgCl_{(r)}$ hoà tan trong dung dịch NH_3 tạo thành ion phức $[Ag(NH_3)_2]^+$ theo phương trình phản ứng :

$$AgCl_{(r)} + 2NH_{3(aq)} \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

Hỏi cần bao nhiêu mol NH_3 để hoà tan 0,050 mol AgCl huyền phù trong 1,0 L nước.

$$T_{AgCl} = 1,8 \times 10^{-10}; \quad T_{tt[Ag(NH_3)_2]^+} = 1,6 \times 10^7$$

5–11. Hỏi : 100 mL dung dịch NH_3 4,0M có hoà tan hoàn toàn 0,010 mol AgCl huyền phù trong 1,0 L nước không?

5–12. Tính nồng độ dung dịch NH_3 cần thiết để có thể kết tủa $Mg(OH)_2$ từ dung dịch $Mg(NO_3)_2$ 0,1M. $T_{Mg(OH)_2} = 1,5 \times 10^{-11}$

$$K_{b(NH_3)} = 1,8 \times 10^{-5}$$

5–13. Người ta muốn hoà tan $Zn(OH)_2$ bằng dung dịch natri hiđroxit. pH của dung dịch là 11,80.

Tính nồng độ của $Zn^{2+}_{(aq)}$ và $[Zn(OH)_4]^{2-}$ trong dung dịch

$$T_{Zn(OH)_2} = 4,5 \times 10^{-17} \qquad K_{p.l(Zn(OH)_4)^{2-}} = 3,3 \times 10^{-16}$$

5–14. Giai đoạn quyết định trong việc tráng phim đen trắng là loại bỏ AgBr dư trong phim bằng dung dịch natri thiosunfat ($Na_2S_2O_3$) (thường gọi là hypo) do tạo ion phức $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$.

Tính độ tan của AgBr.

a) Trong nước.

b) Trong dung dịch hypo 1,0M.

c) Trong dung dịch NH_3 1,0M.

So sánh kết quả.

$$K_{tạo\ phức}\ [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} = 4,7 \times 10^{13}$$

$$K_{tạo\ phức}\ [Ag(NH_3)_2]^+ = 1,7 \times 10^7$$

$$T_{AgBr} = 5,0 \times 10^{-13}$$

5–15. Một dung dịch gồm $MgCl_2$ 0,20M và $CuCl_2$ 0,10M.

Tính nồng độ OH^- cần thiết để tách các cation kim loại dưới dạng hiđroxit.

$$T_{Mg(OH)_2} = 6,3 \times 10^{-10} \qquad T_{Cu(OH)_2} = 2,2 \times 10^{-20}$$

5–16. Người ta làm thí nghiệm với kết quả như sau :

Dung dịch chứa các cation cùng nồng độ	Cho H_2S lội qua dung dịch (có môi trường axit)	H_2S lội qua dung dịch (có môi trường trung tính)	H_2S lội qua dung dịch (có môi trường bazơ yếu) (dd NH_3)
$Cu^{2+}_{(aq)}$	$Cu^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} \rightarrow CuS_{(r)}$ đen	$Cu^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} \rightarrow CuS_{(r)}$ đen	$Cu^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} \rightarrow CuS_{(r)}$ đen
$Zn^{2+}_{(aq)}$	Không kết tủa	$Zn^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} \rightarrow ZnS_{(r)}$ trắng	$Zn^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} \rightarrow ZnS_{(r)}$ trắng
$Ni^{2+}_{(aq)}$	Không kết tủa	Không kết tủa	$Ni^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} \rightarrow NiS_{(r)}$ đen

$T_{CuS} = 6,3 \times 10^{-36}$ $\quad T_{ZnS} = 1,6 \times 10^{-24}$ $\quad T_{NiS} = 4 \times 10^{-21}$

Hãy giải thích kết quả thí nghiệm trên.

Nêu ứng dụng dựa vào kết quả đó.

5–17. Có một dung dịch chứa các ion Co^{2+} và Mn^{2+} đều có nồng độ là 0,0010M.

Cần khống chế pH là bao nhiêu để có thể kết tủa tối đa CoS và để lại Mn^{2+} trong dung dịch khi thêm H_2S vào.

$$T_{CoS} = 5,9 \times 10^{-21}$$

$$T_{MnS} = 5,1 \times 10^{-15}$$

https://tieulun.hopto.org

Chương 6

PHẢN ỨNG AXIT - BAZƠ

NHỮNG NÉT CHÍNH TRONG CHƯƠNG

Phần I

SỰ PHÁT TRIỂN CÁC THUYẾT AXIT – BAZƠ

§6–1. Một số thuyết axit – bazơ trước Arêniuyts.

§6–2. Thuyết axit – bazơ của Arêniuyts (còn gọi là thuyết axit – bazơ cổ điển).

§6–3. Sự điện li của nước – pH.

§6–4. Thuyết proton về axit – bazơ của Bronstet – Lauri.

§6–5. Thuyết electron về axit – bazơ của Liuyt.

§6–6. Ý nghĩa của các thuyết axit – bazơ hiện đại.

Phần II

PHẢN ỨNG GIỮA AXIT VÀ BAZƠ

§6–7. Phản ứng giữa axit (mạnh, yếu) và bazơ (mạnh, yếu).

§6–8. Hiệu ứng của ion chung – Dung dịch đệm.

§6–9. Chuẩn độ axit – bazơ

Chất chỉ thị axit – bazơ – Đường cong chuẩn độ.

Phần I

SỰ PHÁT TRIỂN CÁC THUYẾT AXIT – BAZƠ

§1. MỘT SỐ THUYẾT AXIT – BAZƠ TRƯỚC ARÊNIUYTS (ARRHENIUS)

Vấn đề bản chất của axit – bazơ là một trong những vấn đề cơ bản của hoá học. Nó được đặt ra từ thời cổ và trong mỗi giai đoạn phát triển của khoa học, nó phản ánh quan điểm khoa học "chính thống" của thời đó.

Ban đầu, các định nghĩa về axit – bazơ dựa trên những tính chất xác định bằng thực nghiệm chứ không dựa vào thành phần của chúng.

Từ thời cổ người ta đã biết axit axetic (dấm). Các nhà giả kim thuật đã xếp bên cạnh axit axetic các axit clohiđric, axit sunfuric, axit nitric...

Các chất này có những tính chất rất giống nhau nên được xếp thành một nhóm đặc biệt gọi tên là *AXIT*. Tên axit xuất phát từ tiếng la tinh *ACETUM* nghĩa là chua...

Người ta cũng đã biết có một loại hợp chất có những tính chất hoàn toàn trái ngược với những tính chất của axit. Ban đầu người ta thu được những chất này từ tro than của một số thực vật vì vậy người ta gọi tên chúng là *alkali* (theo tiếng Arập có nghĩa là tro thực vật, ta gọi là *kiềm*).

Cuối thế kỉ 16, Van Hen Mông (Van Helmout) đã định nghĩa các chất kiềm, amoniac là những *bazơ* và người ta cũng biết rằng các bazơ tác dụng với axit thì tạo ra muối.

Đa số các tiêu chuẩn về axit – bazơ được dẫn ra trong sách hoá học trường phổ thông cơ sở ngày nay đã được Rôbơt Bôilơ (Robert Boyle) liệt kê ra từ thế kỉ 17, cùng thời với Glô be (Glaubert).

"Axit nguyên chất hay dung dịch axit là những chất có vị chua, hoà tan được nhiều chất không tan trong nước (đặc biệt là hoà tan một số kim loại), làm đổi màu xanh của các bông hoa thành đỏ. Axit mất tất cả các tính chất đó khi thêm vào một lượng kiềm vừa đủ".

Các nhà hoá học đương thời giải thích bản chất của axit – bazơ như thế nào ?

Nhà hoá học Lemeri (Lemery : 1645 – 1715) cho rằng :

"Axit là những chất có gai nhọn và điều đó được thực nghiệm xác nhận : chỉ cần nếm thử một chút axit cũng đủ thấy cảm giác như là bị kim châm. Như vậy, vị chua của axit là do các gai nhọn chích vào lưỡi gây nên...".

https://tieulun.hopto.org

Cũng tương tự như vậy, ông giải thích tính chất của các bazơ như sau : "Kiềm là những chất gồm những phân tử có dạng tù, dễ bị vỡ và có những lỗ khuyết. Trong phản ứng trung hoà, những gai nhọn của axit xâu vào lỗ khuyết của bazơ và làm mất tác dụng của cả axit lẫn bazơ".

Đến giữa thế kỉ 18, người ta đã cố gắng hệ thống hoá khái niệm axit – bazơ và *dựa vào thành phần phân tử để định nghĩa axit – bazơ.*

– *Thuyết oxi về axit của Lavoadiê* (A. Lavoisier 1743 – 1794).

Thuyết đầu tiên có ít nhiều cơ sở khoa học là thuyết oxi về axit của nhà hoá học Pháp Lavoadiê trong các công trình về sự cháy vào cuối thế kỉ 18.

Trước một số lớn các chất tạo thành do sự cháy trong oxi và chúng có tính axit trong dung dịch, Lavoadiê cho rằng *oxi là nguyên tố mang tính chất axit.* Theo ông thì :

Axit = oxi + gốc axit.

Dần dần, người ta thấy nhiều dữ kiện thực nghiệm không phù hợp với lí thuyết của ông. Tại sao hiđro cháy trong oxi không tạo ra axit mà lại tạo ra nước ? Tại sao khi đốt kim loại trong oxi lại tạo ra bazơ ?

Sau đó Đêvi (Davy) chứng minh được rằng trong axit clohiđric (HCl) cũng như axit xianhiđric (HCN) không có oxi và ông cho rằng : "chứa axit của một chất phụ thuộc vào cấu tạo của nó chứ không phụ thuộc vào chỗ trong phân tử chất đó phải có một nguyên tố đặc biệt mang tính axit" (cần lưu ý rằng ý kiến của Davy đã đi trước Liuyt – tác giả thuyết electron về axit – bazơ – một thế kỉ).

– *Thuyết hiđro về axit*

Tuy nhiên, tất cả các axit đã biết thời đó đều chứa nguyên tố hiđro và người ta lại trở về với ý nghĩ cho rằng *có một nguyên tố đặc biệt mang tính axit và nguyên tố đó là hiđro.*

Dựa trên những dữ kiện của hoá học hữu cơ, nhà hoá học Đức Libic (Von Liebig) (1803 – 1900) cho rằng : *không phải bất kì nguyên tử hiđro nào trong phân tử cũng đều mang tính axit mà chỉ những nguyên tử hiđro có thể thay thế bằng kim loại mới mang tính axit.*

Lí thuyết axit của Libic đã tồn tại một thời gian dài trong hoá học và cho đến nay vẫn còn được dùng để định nghĩa axit trong bước đầu nhập môn hoá học.

Những lí thuyết trình bày ở trên là những cố gắng không ngừng trong việc xây dựng lí thuyết axit – bazơ. Tuy nhiên, những lí thuyết đó ít giúp ta hiểu biết được bản chất của axit và bazơ ; hơn nữa chưa có thuyết nào có cơ sở định lượng.

§2. THUYẾT AXIT – BAZƠ CỦA ARÊNIUYTS (còn gọi là thuyết axit – bazơ cổ điển)

(S. Arrhénius 1859 – 1927), nhà vật lí học Thuỵ Điển, giải thưởng Nobel 1903).

2.1. Những điểm chính về thuyết axit – bazơ của Arêniuyts

Dựa vào thuyết điện li của mình, Arêniuyts đã nêu lên định nghĩa mới về axit bazơ, gần gũi với quan điểm hiện đại như sau :

1) *Axit là những chất chứa hiđro và trong dung dịch nước phân li cho ion hiđro (H^+)*

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

2) *Bazơ là những chất chứa nhóm hiđroxit (OH^-) và trong dung dịch nước phân li cho ion hiđroxit*

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$$

Mặc dù các bazơ Areniuyts chứa các ion OH^- riêng biệt trong cấu trúc tinh thể của chúng nhưng các axit Areniuyts không bao giờ chứa ion H^+ mà chỉ chứa các nguyên tử hiđro liên kết cộng hoá trị và bị ion hoá trong nước.

Như vậy, chất mang tính axit là ion H^+ ; chất mang tính bazơ là ion OH^-.

3) *Phản ứng trung hoà là sự kết hợp giữa ion H^+ và ion OH^- để tạo thành phân tử nước.*

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

4) *Muối là những chất trong dung dịch nước điện li cho cation kim loại và anion là gốc axit*

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

5) *Phản ứng thuỷ phân* là phản ứng trao đổi giữa một chất với nước. Khi đó xảy ra sự chuyển dịch cân bằng điện li của nước.

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Do một trong hai ion đó (hoặc cả hai) kết hợp với ion của chất tan.

Ví dụ 1. Phản ứng thuỷ phân của muối $AlCl_3$:

$$AlCl_3 \rightarrow Al^{3+} + 3Cl^-$$

$$+$$

$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$$

$$\Updownarrow$$

$$Al(OH)^{2+}$$

Hay : $$Al^{3+} + HOH \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + H^+$$

Môi trường là axit vì có dư H^+.

https://tieulun.hopto.org

Ví dụ 2. Phản ứng thuỷ phân của muối $NaCH_3COO$.

$$\begin{array}{lcl} NaCH_3COO & \rightleftharpoons & Na^+ + CH_3COO^- \\ & & \qquad\quad + \\ H_2O & \rightleftharpoons & OH^- + H^+ \\ & & \qquad\quad \Updownarrow \\ & & \qquad\quad CH_3COOH \end{array}$$

hay : $$CH_3COO^- + HOH \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

Môi trường là bazơ vì có dư OH^-.

2.2. Độ mạnh của axit – bazơ theo Arêniuyts

2.2.1. Lần đầu tiên, dựa vào thuyết điện li, Arêniuyts đã xác lập được độ mạnh của các axit – bazơ một cách định lượng (lực axit – bazơ).

– *Axit mạnh* phân li hoàn toàn thành ion trong nước.

$$HA \rightarrow H^+ + A^-$$

Trong dung dịch loãng, không còn phân tử HA không phân li

Ví dụ : $$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$$

$$\left[H^+\right] = [HA]_{\text{ban đầu}}$$

– *Axit yếu* chỉ phân li một phần nhỏ thành ion trong nước.

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

Trong dung dịch loãng, hầu hết các phân tử HA không phân li.

$$\left[H^+\right] \ll [HA]_{\text{ban đầu}}$$

Ví dụ : $$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$$

– *Hằng số phân li axit* (hay gọi tắt là hằng số axit K_a)

Trong phương trình phân li axit yếu HA :

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$K_a = \frac{\left[H^+\right]\left[A^-\right]}{[HA]}$$ dấu [ ] chỉ nồng độ lúc cân bằng.

Hằng số cân bằng K_a chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, axit càng mạnh, $[H^+]$ khi cân bằng càng lớn thì K_a càng lớn.

– *Hằng số axit và độ điện li α*

– Đối với các axit yếu có K_a tương đối lớn ($K_a \approx 10^{-2}$), một dung dịch axit 1M có khoảng 10% phân tử HA phân li.

Chẳng hạn $K_{a(HClO_2)} = 1{,}12 \times 10^{-2}$; α (dd $HClO_2$ 1M) = 10,6%.

– Đối với các axit yếu có K_a vừa phải ($K_a \approx 10^{-5}$), một dung dịch axit 1M có khoảng 0,3% phân tử HA phân li.

Chẳng hạn $K_{a(CH_3COOH)} = 1{,}8 \times 10^{-5}$; $\alpha(\text{dd 1M}) = 0{,}42\%$.

– Đối với các axit yếu có K_a tương đối thấp $\left(K_a \approx 10^{-10}\right)$, một dung dịch 1M có ~ 0,001% phân tử axit phân li.

Chẳng hạn $K_{a(HCN)} = 6{,}2 \times 10^{-10}$; $\alpha(\text{dd HCN 1M}) = 0{,}0025\%$.

BẢNG 6.1. GIÁ TRỊ K_a CỦA MỘT SỐ ĐƠN AXIT Ở 25°C*

Tên axit	Cấu trúc phân tử	K_a
Axit iođic (HIO_3)	$H-O-\underset{\underset{O}{\parallel}}{I}=O$	$1{,}6 \times 10^{-1}$
Axit clorơ ($HClO_2$)	$H-O-Cl=O$	$1{,}12 \times 10^{-2}$
Axit nitrơ (HNO_2)	$H-O-N=O$	$7{,}1 \times 10^{-4}$
Axit flohiđric (HF)	$H-F$	$6{,}8 \times 10^{-4}$
Axit hipoclorơ (HClO)	$H-O-Cl$	$2{,}9 \times 10^{-8}$
Axit hipobromơ (HbrO)	$H-O-Br$	$2{,}3 \times 10^{-9}$
Axit xianhiđric (HCN)	$H-C\equiv N$	$6{,}2 \times 10^{-10}$
Axit hipoiođơ	$H-O-I$	$2{,}3 \times 10^{-11}$

* Xem thêm bảng (6 – 10) xếp cuối chương.

Như vậy, đối với các dung dịch có cùng nồng độ ban đầu HA, hằng số axit K_a càng nhỏ thì số % phân tử phân li càng thấp, lượng ion H^+ từ một mol chất tạo ra trong dung dịch càng nhỏ, axit càng yếu.

https://tieulun.hopto.org

2.2.2. Phân loại độ mạnh của axit và bazơ

– *Axit mạnh* : có hai loại axit mạnh

1. Các hiđro halogenua axit : HCl, HBr, HI (trừ HF).

2. Các oxiaxit trong đó số nguyên tử O vượt quá số nguyên tử H axit (tức là số nguyên tử H có thể phân li cho H^+) từ hai đơn vị trở lên như : HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$...

– *Axit yếu* : Trên thực tế chỉ có một số ít axit mạnh (còn đa số là axit yếu). Các axit yếu có $K_a \sim 10^{-1} \rightarrow 10^{-12}$.

1. Các hiđraxit (trừ hiđro halogenua) như H_2S, HCN...

2. Các oxiaxit có số nguyên tử O bằng hoặc vượt quá số nguyên tử H axit như HClO, HNO_2, H_3PO_4...

– *Bazơ mạnh* : Các hợp chất tan có chứa các ion hiđroxit OH^-

Các cation thường là các kim loại hoạt động

1. MOH. M = nhóm IA (Li, Na, K, Rb, Cs)

2. $M(OH)_2$ M = nhóm IIA (Ca, Sr, Ba)

– *Bazơ yếu* : Các hiđroxit lưỡng tính như $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$... vừa là bazơ yếu, vừa là axit yếu.

Cước chú : – Các hợp chất tan chứa ion O^{2-} như M_2O (M : kim loại kiềm), MO (M : kim loại kiềm thổ) đều là những bazơ mạnh.

– Nhiều hợp chất của N trong đó nguyên tử N có các cặp electron chưa liên kết là những bazơ yếu như $\ddot{N}H_3$, các amin có công thức chung $R\ddot{N}H_2$, $R_2\ddot{N}H$, $R_3\ddot{N}$ như $CH_3CH_2\ddot{N}H_2$, $(CH_3)_2\ddot{N}H$, $(C_3H_7)_3\ddot{N}$.

Tuy nhiên, các chất kể trên không phải là bazơ Arêniuyts vì trong cấu trúc không chứa nhóm hiđroxit OH^-.

2.3. Nhận xét chung về thuyết Arêniuyts

2.3.1. Những ưu điểm

Nhờ thuyết Arêniuyts, nhiều tính chất axit – bazơ trở nên đơn giản, rõ ràng và lần đầu tiên đã tìm được những quan hệ định lượng như xác định được lực axit – bazơ vừa nêu trên, biết được vì sao nhiệt trung hoà axit mạnh bằng bazơ mạnh gần như một hằng số (vì phản ứng trung hoà thực chất là phản ứng kết hợp của ion H^+ và OH^-).

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O \qquad \Delta H^o = -55{,}9kJ$$

Các vấn đề khác như sự thuỷ phân của muối, dung dịch đệm, sự điện li của nước, lí thuyết về pH của các dung dịch v.v... cũng được giải quyết một cách thoả đáng.

2.3.2. Những hạn chế của thuyết Arêniuyts

Mặc dù có những tiến bộ hiển nhiên nhưng thuyết Arêniuyts vẫn có những điểm chưa hoàn hảo và đó là những hạn chế của nó.

1) Thuyết Arêniuyts chỉ áp dụng đối với những dung dịch nước

Mặc dù trên hành tinh của chúng ta, nước là dung môi quan trọng nhất, phổ biến nhất, các phản ứng trong dung dịch nước là quan trọng đặc biệt, nhưng còn có những dung môi khác cũng có ý nghĩa quan trọng. Chẳng hạn SO_2, NH_3 lỏng, ete, benzen...

Sự nghiên cứu các dung dịch không phải nước chẳng hạn dung dịch HCl trong ete và benzen cho thấy, mặc dù trong các dung dịch này không có sự phân li ra H^+ nhưng chúng vẫn tác dụng với kẽm và một số kim loại khác cho hiđro bay ra, dung dịch vẫn có tác dụng xúc tác và với các dung dịch đó vẫn có thể tiến hành phản ứng trung hoà bằng kiềm.

Lại còn những phản ứng diễn ra trong pha khí, ở đó không có dung môi như

$$HCl_{(k)} + NH_{3(k)} \rightarrow NH_4Cl_{(r)}$$

không được coi là phản ứng axit – bazơ theo Arêniuyts.

2) Có những chất không chứa nhóm hiđroxit OH^- nhưng vẫn có tính bazơ rõ rệt.

Đó là các oxit kim loại mạnh trong đó chứa ion O^{2-}, các muối cacbonat kim loại kiềm như K_2CO_3, đó là NH_3, các amin...

$$O^{2-} + H_2O \rightarrow 2OH^-$$

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow HCO_3^- + OH^- \text{ v.v...}$$

3) Trong dung dịch nước, không tồn tại ion H^+ (proton) tự do mà chỉ có ion oxoni (H_3O^+) hiđrat hoá $\left(H_3O^+.aq\right)$.

Như vậy thì phương trình phân li sau không đúng

$$HA \rightarrow H^+ + A^-$$

Mà cần phải nghĩ rằng : "sự phân li" một axit là sự chuyển một proton của axit cho dung môi :

$$HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$$

Điều đó làm cho người ta nghĩ rằng, axit không nhất thiết phải là một chất *phân li* ra một proton mà là một phân tử có khả năng *chuyển một proton* (hoặc *cho* một proton) sang chất khác.

https://tieulun.hopto.org

Đó là một quan niệm đúng đắn hơn như ta sẽ thấy trong thuyết proton về axit – bazơ của Bronstet và Laury.

Vì sự tự phân li của nước là nền tảng của hoá học axit – bazơ trong dung dịch nước nên trước khi trình bày thuyết proton về axit – bazơ, ta cần xem xét thêm vấn đề này.

§3. SỰ ĐIỆN LI CỦA NƯỚC – THANG pH

3.1. Sự điện li của nước

Từ năm 1869 cho đến năm 1880, Kônrao (Kohlraush) và các cộng tác viên đã công bố nhiều kết quả về việc đo độ dẫn điện của dung dịch các chất điện li ở các nhiệt độ, áp suất và nồng độ khác nhau.

Một kì công của Kônrao là việc tinh chế nước tinh khiết đặc biệt để dùng làm dung môi. Cứ sau mỗi lần cất ông lại đo độ dẫn điện của nước và thấy độ dẫn điện giảm dần cho tới khi không đổi nữa. Sau 42 lần chưng cất liên tiếp trong chân không, ông thu được nước nguyên chất có độ dẫn điện $\delta = 0{,}043 \times 10^{-6}\ cm^{-1}$ ở 18^oC và $0{,}062 \times 10^{-6}$ ở 25^oC. Nước cất thông thường khi cân bằng với khí CO_2 trong khí quyển có độ dẫn điện $\delta = 0{,}7 \times 10^{-6}$.

Như vậy, ngay cả nước đặc biệt nguyên chất cũng dẫn điện, tuy độ dẫn điện rất nhỏ. Điều đó có nghĩa là nước là một chất điện li rất yếu. Sự dẫn điện là do những ion của chính nước phân li ra theo phương trình :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Vì H^+ không tồn tại tự do trong dung dịch nên kết hợp với nước

$$H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$$

Vì vậy có thể viết :

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

3.1.1. Tích số ion của nước

Từ phương trình phân li trên, ta có hằng số cân bằng K_c

$$K_c = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

Vì nồng độ của nước $\left[\left(\frac{\text{số mol nước}}{1L}\right) = \frac{1000\,g/L}{18\,g/mol} = \frac{55{,}5\ mol}{L}\right]$ được coi là một hằng số nên ta có thể tinh giảm biểu thức trên bằng cách nhập số hạng $[H_2O]^2$ vào hằng số cân bằng K_c để có một hằng số cân bằng mới gọi là *hằng số tích số ion của nước* (gọi tắt là tích số ion của nước) và kí hiệu là K_n.

$$K_c[H_2O]^2 = K_n = [H_3O^+][OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-14}\ (\text{ở } 25^oC)$$

Cần chú ý rằng : một ion H_3O^+ và một ion OH^- xuất hiện khi mỗi phân tử H_2O phân li.

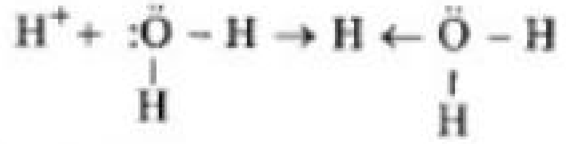
$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{1{,}0 \times 10^{-14}} = 1{,}0 \times 10^{-7} mol/l\ (\text{ở } 25\ ^oC)$$

Nước nguyên chất có nồng độ là 55,5 mol/L, khi cân bằng chỉ có một phần 555 triệu $\left(\frac{1}{555 \times 10^6}\right)$ phân tử H_2O phân li thành ion.

3.1.2. Ion H_3O^+

Theo danh pháp quốc tế thì ion H_3O^+ trong mạng tinh thể được gọi là oxoni ; ở trạng thái hiđrat hoá trong dung dịch nước $H_3O^+.aq$ được gọi là hiđroni ; trong các tài liệu khoa học người ta cũng thường gọi là hiđroxoni.

Ion $H^+_{(proton)}$ khác với tất cả các ion khác ở chỗ nó là một hạt nhân "trần trụi", không có vỏ electron. Bán kính của nó xấp xỉ bằng 10^{-13}cm trong khi bán kính của các ion khác vào cỡ 10^{-8}cm (nhỏ hơn khoảng 10 vạn lần). Vì kích thước của proton không đáng kể nên nó tạo ra một điện trường cực kì lớn xung quanh nó* ; cho nên giữa proton và cặp electron không liên kết của phân tử H_2O phát sinh liên kết cộng hoá trị (liên kết phối trí) để tạo thành ion H_3O^+ :



Dựa vào các dữ kiện quang phổ và các phương pháp vật lí khác, người ta biết nhiệt của phản ứng trên là $\Delta H^o = 1178\ kJ/mol$ từ đó tính ra hằng số cân bằng của phản ứng $K = 10^{200}$ (25 °C), do đó cân bằng chuyển dịch hoàn toàn về bên phải. Như vậy :

Trong dung dịch không tồn tại ion H^+ tự do mà chỉ có H_3O^+. H_3O^+ cũng bị hiđrat hoá như các ion khác ($H_3O^+.aq$). Vì vậy khi nói về ion hiđro trong dung dịch tức là nói đến $H_3O^+.aq$ và để đơn giản đôi khi người ta cũng viết là $H^+.aq$.

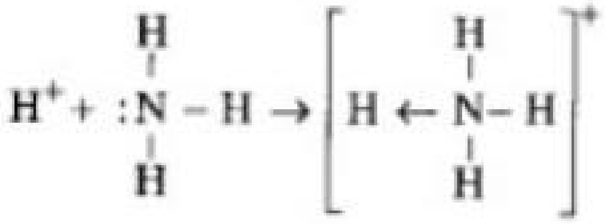
---

* Để có một ý niệm so sánh, ta hãy lưu ý rằng, một ion có điện tích $Z = 1 + (4{,}18 \times 10^{-10}$ đơn vị tĩnh điện tuyệt đối), có bán kính 2×10^{-8} cm, tạo ra xung quanh nó một điện trường $\frac{E}{r^2}$ có thế hiệu là $3{,}6 \times 10^8$ von/cm.

https://tieulun.hopto.org

Sự tạo thành ion H_3O^+ về mọi mặt đều giống với sự tạo thành ion amoni.

$$H^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+$$



3.1.3. Ảnh hưởng của sự ion hoá của nước đối với các dung dịch axit bazơ

Sự tự phân li của nước có hai hệ quả quan trọng đối với hoá học axit bazơ :

1) *Sự biến đổi $[H_3O^+]$ gây ra sự biến đổi ngược lại đối với $[OH^-]$ (và ngược lại)*

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Theo nguyên lí Lơ Satơliê, nếu ta thêm axit vào dung dịch, $[H_3O^+]$ tăng, vậy $[OH^-]$ phải giảm ; ngược lại nếu thêm bazơ vào dung dịch, $[OH^-]$ tăng, $[H_3O^+]$ phải giảm, bởi vì sự thêm H_3O^+ hay OH^- chỉ làm chuyển dịch cân bằng về bên trái (tạo ra những phân tử nước) chứ giá trị của K_n vẫn không đổi.

2) *Cả hai ion H_3O^+ và OH^- đều có mặt trong mọi dung dịch nước*

Tất cả các dung dịch axit đều chứa nồng độ ion OH^- thấp hơn H_3O^+ và tất cả các dung dịch bazơ đều chứa nồng độ ion H_3O^+ thấp hơn OH^-.

Dựa vào tích số ion của nước, ta có thể định nghĩa thế nào là axit, thế nào là bazơ.

– Trong các dung dịch axit $\left[H_3O^+\right] > \left[OH^-\right]$

– Trong các dung dịch bazơ $\left[H_3O^+\right] < \left[OH^-\right]$

– Trong các dung dịch trung tính $\left[H_3O^+\right] = \left[OH^-\right]$

Hơn nữa, biết giá trị K_n ở một nhiệt độ nào đó (thường lấy 25^oC, $K_n = 1,0 \times 10^{-14}$) và biết nồng độ của một trong hai ion đó, có thể tính được nồng độ của ion kia.

$$\left[H_3O^+\right] = \frac{K_n}{\left[OH^-\right]} \text{ hay } \left[OH^-\right] = \frac{K_n}{\left[H_3O^+\right]}$$

Dù trong dung dịch nước bao giờ cũng có mặt ion H_3O^+ và OH^- nhưng điều đó ít khi làm phức tạp thêm sự tính toán nồng độ H_3O^+ và OH^- trong các dung dịch axit và bazơ.

Chẳng hạn : Tính nồng độ ion H_3O^+ trong dung dịch HCl 0,1M.

– Nếu coi HCl điện li hoàn toàn thì :

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

$$0,1M \qquad 0,1M$$

– Còn phần đóng góp ion H_3O^+ do nước phân li ?

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

$$1 \times 10^{-7}M$$

Trong nước nguyên chất nồng độ $[H_3O^+] = 1 \times 10^{-7}M$.

Khi thêm HCl vào dung dịch thì sự điện li của nước bị cản trở do tác dụng của ion chung (H_3O^+ của axit). Theo nguyên lí Lơ Satơliê, cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch. Như vậy có nghĩa là càng thêm H_3O^+ vào dung dịch, sự ion hoá của nước càng giảm và nồng độ H_3O^+ do nước phân li càng nhỏ hơn 10^{-7} M.

Ta có thể kết luận rằng nồng độ H_3O^+ trong dung dịch HCl 0,1 M là 0,1 mol/L bởi vì phần đóng góp ion H_3O^+ do nước phân li là không đáng kể.

Ta cũng lí luận tương tự đối với sự có mặt của ion OH^- do nước phân li trong dung dịch một bazơ.

Nói tóm lại, khi một axit tan trong nước có $[H_3O^+] > 10^{-6}$ M thì phần đóng góp H_3O^+ của nước là không đáng kể.

Ta cũng có kết luận tương tự đối với nồng độ của OH^-.

Tuy nhiên, trong các phép tính toán đòi hỏi độ chính xác cao, không thể bỏ qua phần đóng góp của H_3O^+ (hoặc OH^-) do nước phân li dù giá trị nồng độ của chúng nhỏ hơn 10^{-7} mol/L.

3.2. Thang pH

3.2.1. Định nghĩa :

Trong các dung dịch nước, $[H_3O^+]$ có thể thay đổi trong một khoảng rất lớn : từ khoảng 10M đến 10^{-15}M. Muốn dùng các con số có luỹ thừa âm một cách thuận tiện trong các phép tính toán, năm 1909 nhà khoa học Thuỵ Sĩ Sorensen đưa vào hoá học khái niệm pH với định nghĩa.

$$pH = -\log\left[H^+\right] \text{ hay } pH = -\log\left[H_3O^+\right]$$

https://tieulun.hopto.org

Tương đương với $\left[H^+\right] = 10^{-pH}$ hay $\left[H_3O^+\right] = 10^{-pH}$

Dấu (–) đưa vào để pH có giá trị dương.

Ví dụ : pH của dung dịch $[H_3O^+] = 10^{-12}$M ?

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 10^{-12} = 12.$$

3.2.2. Đặc điểm của thang pH

1. Cần chú ý rằng, *pH có giá trị càng cao thì nồng độ H_3O^+ càng thấp*. Như vậy, một dung dịch axit có giá trị pH thấp hơn một dung dịch bazơ.

Ở 25°C, trong nước nguyên chất $[H_3O^+] = 1,0 \times 10^{-7}$ M.

pH của dung dịch trung tính = 7

pH của dung dịch axit < 7

pH của dung dịch bazơ > 7.

2. *Thang pH không phải là một thang tuyến tính theo nồng độ của ion H_3O^+.*

Theo định nghĩa đó là một thang logarit của nồng độ.

Ví dụ 1 : Một dung dịch có pH = 1,0 có nồng độ $[H_3O^+]$ cao hơn 10 lần dung dịch có pH = 2,0 ; cao hơn 100 lần dung dịch có pH = 3,0 v.v...

Ví dụ 2 :

a) Sự thay đổi 1 đơn vị pH giữa pH = 2 và pH = 3.

Nồng độ $[H_3O^+]$ thay đổi từ 10^{-2} đến 10^{-3} mol/L ; hiệu số là 9×10^{-3} mol/L.

b) Sự thay đổi 1 đơn vị pH giữa pH = 5 và pH = 6.

Nồng độ $[H_3O^+]$ thay đổi từ 10^{-5} đến 10^{-6} mol/L ;

Hiệu số là 9×10^{-6} mol/L.

Cũng thay đổi 1 đơn vị pH nhưng nồng độ H_3O^+ ở trường hợp b) nhỏ hơn ở trường hợp a) 1000 lần, tức là một lượng rất nhỏ.

3. *Độ chính xác thông thường của việc đo pH chỉ cho một giá trị gần đúng với nồng độ ion H_3O^+.*

Với các máy đo pH thông thường, độ chính xác không quá 0,1 đơn vị pH.

Ví dụ : Độ pH thực của một dung dịch là 3,1 đơn vị pH. pH đo được bao gồm giữa 3,0 và 3,2.

$$pH = 3,0 \rightarrow [H_3O^+] = 10^{-3,0} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L.}$$

$$pH = 3,1 \rightarrow [H_3O^+] = 10^{-3,1} = 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

$$pH = 3,2 \rightarrow [H_3O^+] = 10^{-3,2} = 6,3 \times 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

$$6,3 \times 10^{-4}\text{M} < \left[H_3O^+\right] < 10^{-3}\text{M}.$$

So với giá trị thực $[H_3O^+] = 7,9 \times 10^{-4}$ M thì :

– Giá trị dư (sai lệch dương)

$$\left(10 \times 10^{-4}\right) - \left(7,9 \times 10^{-4}\right) = 2,1 \times 10^{-4}\text{M.}$$

– Giá trị hụt (sai lệch âm)

$$\left(7,9 \times 10^{-4}\right) - \left(6,3 \times 10^{-4}\right) = 1,6 \times 10^{-4}\text{M.}$$

Trung bình là :

$$\frac{2,1 \times 10^{-4} + 1,6 \times 10^{-4}}{2} = 1,8 \times 10^{-4}\text{M.}$$

Sự sai lệch này tương ứng với sai số tương đối của nồng độ là :

$$\frac{\left[H_3O^+\right]^{+}}{\left[H_3O^+\right]_{\text{thực}}} = \frac{1,8 \times 10^{-4}}{7,9 \times 10^{-4}} = 0,23.$$

Sai số tuyệt đối là 0,1 đơn vị pH trong việc đo pH tương ứng với sai số tương đối là 23% giá trị nồng độ ion H_3O^+.

Từ giá trị đo pH với sai số 0,1 đơn vị, người ta chỉ xác định nồng độ ion H_3O^+ với 2 chữ số có nghĩa.

Ví dụ :

Giá trị pH đo được là 5,6 với độ chính xác 0,1 đơn vị pH.

Nồng độ $[H_3O^+] = 10^{-5,6}$

$$= 2,512 \times 10^{-6} \text{ mol/L.}$$

Con số lấy tròn là $2,5 \times 10^{-6}$ mol/L.

3.2.3. pH của nước cất

Dùng máy đo pH để xác định độ pH của nước cất trong phòng thí nghiệm, nếu không có biện pháp đặc biệt, thì giá trị của nó thông thường là 5, bao giờ cũng nhỏ hơn 7.

Nếu từ đó mà nói rằng nước cất trong phòng thí nghiệm không tinh khiết thì có đúng không ?

https://tieulun.hopto.org

Cần lưu ý rằng nước nguyên chất hoàn toàn phải có pH = 7 ở 25°C. Nhưng ngược lại, không thể khẳng định rằng nước có pH = 7 là nước nguyên chất ; có thể đó là nước muối. Trong mọi trường hợp không thể lấy pH làm tiêu chuẩn cho độ tinh khiết.

Một lít nước nguyên chất chứa 10^{-7} mol ion H_3O^+, còn một lít nước trong phòng thí nghiệm chứa 10^{-5}. Số gia tăng $10^{-5} - 10^{-7}$ mol H_3O^+ là do sự hoà tan CO_2 trong khí quyển (~ 5 cm^3/L ở điều kiện tiêu chuẩn). Lượng ion H_3O^+ đưa vào nước rất nhỏ, nó chỉ ứng với 1/5 giọt HCl có nồng độ 1M thêm vào 1 lít nước nguyên chất (trong các phép đo, chấp nhận thể tích một giọt là 0,05 mL).

Lượng ion thêm vào đó thường là không có ảnh hưởng gì đến kết quả đo đạc.

Nước cất trong phòng thí nghiệm là nước nguyên chất, ngay cả khi pH không đúng bằng 7.

3.2.4. pH của các dung dịch đặc biệt

1. *Dung dịch rất loãng*

Ví dụ một dung dịch axit có nồng độ $C = 10^{-8}$M. Dung dịch đó vẫn có tính axit mặc dù nó chỉ ứng với một giọt axit rất đặc hoà tan trong 1 m^3 nước.

Một dung dịch axit dù loãng đến đâu cũng không bao giờ đạt tới pH = 7 vì trong nước nguyên chất đã có sẵn 10^{-7} mol/L H_3O^+.

2. *Dung dịch đậm đặc*

Ví dụ ta lấy một dung dịch HCl có nồng độ C = 0,10 mol/L. Dung dịch này phải chứa 10^{-1} M ion H_3O^+ (chưa kể số ion H_3O^+ do nước phân li). pH của dung dịch phải là 1,0 nhưng thực tế đo được 1,2 đơn vị.

Từ đó $[H_3O^+] = 10^{-1,2} = 0,06$ M mà đáng lẽ phải là 0,1 M. Sai lệch đó là do tương tác của các cation và anion trong các dung dịch có nồng độ cao gây ra chứ không thể coi là do máy hay do phương pháp đo gây ra.

Như vậy, trong dung dịch trên dường như chỉ có 60% H_3O^+ hoạt động thực sự (hệ số hoạt động là 0,60).

Như vậy định nghĩa về $pH = -\log[H_3O^+]$ *không áp dụng đối với các dung dịch đậm đặc và rất đậm đặc.*

Thực tế áp dụng trong khoảng từ 0 đến 14.

3.2.5. Thang pOH, pK

• *Nồng độ* OH^- *cũng có thể được biểu thị bằng thang pOH*

$$pOH = -\log[OH^-]$$

Dung dịch axit có pOH cao hơn (tức là có nồng độ OH^- thấp hơn) là dung dịch bazơ.

pOH của dung dịch axit bao giờ cũng lớn hơn 7.

pOH của dung dịch bazơ bao giờ cũng nhỏ hơn 7.

• *Hằng số cân bằng K cũng có thể được biểu thị bằng thang pK.*

$$pK = -\log K$$

pK thấp tương ứng với K cao.

Ví dụ : $K_{a(HNO_2)} = 4,5 \times 10^{-4} \rightarrow pK_a = -\log K_a = -\log 4,5 \times 10^{-4}$

$pK_a = 3,35$

$K_{a(HCN)} = 4,0 \times 10^{-10} \rightarrow pK_a = 9,40$

3.2.6. Liên hệ giữa pH, pOH và pK

Tích số ion của nước K_n

$$K_n = \left[H_3O^+\right]\left[OH^-\right] = 1,0 \times 10^{-14} \ (\text{ở } 25^oC)$$

$$-\log K_n = \left(-\log\left[H_3O^+\right]\right) + \left(-\log\left[OH^-\right]\right) = -\log\left(1,0 \times 10^{-14}\right)$$

$$pK_n = \boxed{pH + pOH = 14,00 \ (\text{ở } 25^oC)}$$

Như vậy, tổng pH + pOH = 14,00 ở mọi dung dịch nước (ở 25°C).

Vì pH, pOH, $[H_3O^+]$ và $[OH^-]$ đều có liên hệ với nhau qua K_n, vì vậy khi biết một trong những giá trị này có thể xác định được các giá trị kia.

§4. THUYẾT PROTON VỀ AXIT – BAZƠ CỦA BRONSTET – LAURY

Bronstet (Brönsted : nhà hoá học Đan mạch) và Laury (Lowry : nhà hoá học Anh) đã xây dựng nên thuyết này. Để ngắn gọn khi trình bày, thuyết này được gọi là thuyết Bronstet.

Thuyết Bronstet không "lật đổ" thuyết Arêniuyts mà giữ lại tất cả những gì tỏ ra hiển nhiên và có ích trong thuyết Arêniuyts, tìm cách bổ khuyết những điểm còn thiếu sót và mở rộng thêm để xét đến những sự kiện mới nảy sinh, đặc biệt là phản ứng axit – bazơ diễn ra trong các dung môi không phải nước, thậm chí không cần dung môi nào (chẳng hạn phản ứng diễn ra trong pha khí).

4.1. Định nghĩa về axit – bazơ

– *Axit là những chất có khả năng nhường proton cho chất khác.*

– Bazơ là những chất có khả năng nhận proton của chất khác.

https://tieulun.hopto.org

4.1.1. Axit có thể là các phân tử trung hoà, có thể là các ion

1. *Các axit trung hoà :*

Ví dụ : $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^{2-}$

$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$

2. *Các axit anion*

Ví dụ : $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$

$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$

3. *Các axit cation*

Ví dụ : $NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3$

$H_3O^+ \rightleftharpoons H^+ + H_2O$

– Các ion kim loại hiđrat hoá

$$\left[Al(OH_2)_6\right]^{3+} \rightleftharpoons [Al(OH_2)_5OH]^{2+} + H^+$$

– Các ion phức

$$\left[Pt(NH_3)_5H_2O\right]^{4+} \rightleftharpoons \left[Pt(NH_3)_5OH\right]^{3+} + H^+$$

Định nghĩa về axit của Bronstet ít khác với định nghĩa của Areniuyts ngoài việc mở rộng thêm số axit ; còn định nghĩa về bazơ thì khác xa.

4.1.2. Bazơ

Nếu định nghĩa về bazơ của Areniuyts chỉ giới hạn trong những chất có chứa ion hiđroxit (OH^-) và tạo thành ion OH^- trong dung dịch nước, thì theo Bronstet không cần phải có ion đặc biệt nào, không cần phải có dung môi đặc biệt nào.

Các ion hiđroxit (OH^-) vẫn là những bazơ của Bronstet, nhưng amôniac, piriđin và nhiều phân tử, ion khác cũng là những bazơ.

Có thể chia thành 3 nhóm bazơ.

1. *Các bazơ trung hoà :*

Ví dụ : H_2O, NH_3, $C_6H_5NH_2$ v.v...

2. *Các bazơ anion :*

Ví dụ : OH^-, Cl^-, Br^-, NO_3^- v.v...

3. *Các bazơ cation :*

Ví dụ : $[Al(OH_2)_5OH]^{2+}$, $H_3N - NH_2$ v.v...

4.1.3. Chất lưỡng tính

Nhiều chất có thể đồng thời đóng vai trò là axit (nhường proton), đồng thời đóng vai trò là bazơ (nhận proton) : đó là những chất lưỡng tính.

1. *Các dung môi phân li ra proton*

Ví dụ : $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ (nước chứa proton)

$H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$ (nước nhận proton)

2. *Các anion của các đa axit*

Ví dụ : $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$ (cho proton)

$H^+ + HSO_4^- \rightleftharpoons H_2SO_4$ (nhận proton)

HCO_3^-, $H_2PO_4^{2-}$, v.v...

4.2. Cặp axit – bazơ

So sánh phản ứng axit – bazơ với phản ứng oxi hoá – khử

4.2.1. Thực chất của phản ứng oxi hoá – khử là sự chuyển electron từ chất khử sang chất oxi hoá.

Chất khử $\rightleftharpoons$ chất oxi hoá + e

Khi một chất khử nhường electron thì nó sẽ biến thành chất oxi hoá liên hợp

Ví dụ : $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$

Dạng khử — dạng oxi hoá

Ở đây ta có *cặp oxi hoá khử tương ứng* Fe^{3+}/Fe^{2+}

Sự oxi hoá một chất bắt buộc phải kèm theo sự khử một chất khác. Chẳng hạn, khi oxi hoá đồng (I) bằng sắt (III) thì sắt bị khử đến sắt II còn đồng thì bị oxi hoá lên đồng II.

$$Cu^+ + Fe^{3+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + Fe^{2+}$$

4.2.2. Cũng tương tự như vậy, khi một axit A nhường proton thì nó sẽ biến thành một bazơ liên hợp theo sơ đồ :

$$A \rightleftharpoons B + H^+$$

axit $\rightleftharpoons$ bazơ liên hợp + proton

https://tieulun.hopto.org

Như vậy, một axit bao giờ cũng ứng với một bazơ liên hợp, người ta gọi đó là *cặp axit – bazơ* và được kí hiệu là A/B.

Ví dụ : $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$

axit bazơ

Ion axetat (CH_3COO^-) là bazơ liên hợp của axit axetic.

Axit axetic (CH_3COOH) là axit liên hợp của bazơ axetat.

Ghi chú :

Có thể định nghĩa một cặp hợp chất hoặc ion khác nhau một đơn vị H^+ là một cặp axit – bazơ liên hợp.

Trong các ví dụ dưới đây, ta có các cặp axit – bazơ sau :

Phương trình cân bằng hoá học	Cặp axit – bazơ
$H_2SO_4 \rightleftharpoons HSO_4^- + H^+$	H_2SO_4/HSO_4^-
$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$	NH_4^+/NH_3
$H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+$	H_3O^+/H_2O
$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$	H_2O/OH^-

Trong ví dụ trên, nước tham gia trong hai cặp axit – bazơ : một lần là bazơ, một lần là axit (vì nó là chất lưỡng tính).

4.2.3. Cũng tương tự như sự oxi hoá bao giờ cũng kèm theo sự khử, *sự tách proton ra khỏi axit chỉ có thể thực hiện được khi có mặt một chất nhận proton*, tức là phải có mặt một bazơ.

Phản ứng axit – bazơ bao giờ cũng xảy ra theo sơ đồ :

$$\underset{\text{axit 1}}{A_1} + \underset{\text{bazơ 2}}{B_2} \rightleftharpoons \underset{\text{bazơ 1}}{B_1} + \underset{\text{axit 2}}{A_2}$$

Ví dụ : $$\underset{\text{axit 1}}{HCl} + \underset{\text{bazơ 2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{bazơ 1}}{Cl^-} + \underset{\text{axit 2}}{H_3O^+}$$

4.2.4. Sự cạnh tranh giữa các cặp axit – bazơ

Khi hoà tan axit A vào trong nước, trong dung dịch có hai cặp axit – bazơ :

– Cặp axit – bazơ A/B biểu diễn bằng phương trình :

$$\underset{\text{axit 1}}{A} \rightleftharpoons \underset{\text{bazơ 1}}{B} + H^+ \quad (1)$$

– Cặp axit – bazơ H_3O^+/H_2O biểu diễn bằng phương trình :

$$\underset{\text{axit 2}}{H_3O^+} \rightleftharpoons \underset{\text{bazơ 2}}{H_2O} + H^+ \quad (2)$$

Vì proton H^+ không thể tồn tại tự do trong dung dịch (tương tự như electron không thể tồn tại tự do trong phản ứng oxi hoá – khử), các phương trình (1) và (2) ở trên của hai cặp axit bazơ có thể coi như hai *nửa phương trình phản ứng*.

Khi tổ hợp hai phương trình trên theo cách nào đó để loại trừ proton, ta sẽ được phương trình tổ hợp.

$$A \rightleftharpoons B + H^+$$

$$\text{nhân với } (-1) \times (H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+)$$

$$A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+ \quad (3)$$

(Cách làm tương tự như khi tổ hợp hai nửa phương trình phản ứng oxi hoá – khử).

Phương trình (3) là phản ứng axit – bazơ xảy ra *do sự cạnh tranh giữa hai cặp axit – bazơ tồn tại trong cùng một dung dịch : bazơ nào mạnh hơn thì giành được proton.*

Ví dụ 1 : Khi hoà tan axit axetic vào trong nước, trong dung dịch cũng có mặt hai cặp axit – bazơ

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \quad (1)$$

$$(-1) \times (H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+) \quad (2)$$

Phương trình phản ứng $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$ (3)

Trong phản ứng trên, do H_2O có ái lực với H^+ mạnh hơn CH_3COO^- nên H_2O giành được proton (ta nói rằng bazơ H_2O mạnh hơn bazơ axetat).

Ví dụ 2 : Khi hoà tan amoniac vào nước, trong dung dịch cũng có hai cặp axit – bazơ

$$(-1) \times (NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+) \quad (1')$$

$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+ \quad (2')$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \quad (3')$$

Trong phản ứng trên, do bazơ NH_3 mạnh hơn bazơ H_2O nên giành được proton.

Lưu ý :

Trong hai ví dụ trên, cũng như các phản ứng axit – bazơ tương tự ta có thể có : các phương trình (3) và (3') là sự tổ hợp của hai phương trình Areniuyts.

https://tieulun.hopto.org

Trong ví dụ 1 : Khi hoà tan axit axetic vào nước, trước hết ta viết phương trình điện li của CH_3COOH, rồi viết phương trình kết hợp H^+ (được tách ra) với nước :

– Phương trình điện li $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ (1)

– Phương trình kết hợp $H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+$ (2)

– Phương trình tổ hợp $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$ (3)

4.3. Độ mạnh của axit – bazơ

Theo Bronstet, axit mạnh là axit có khuynh hướng nhường proton cho chất khác một cách mạnh mẽ, còn bazơ mạnh là bazơ có ái lực mạnh với proton.

Tương tác axit – bazơ xảy ra theo sơ đồ :

$$\underset{\text{axit 1}}{HA} + \underset{\text{bazơ 2}}{B} \rightleftharpoons \underset{\text{axit 2}}{BH^+} + \underset{\text{bazơ 1}}{A^-}$$

Một chất muốn bộc lộ tính axit, phải tác dụng với một bazơ với cùng một bazơ, coi đó là bazơ chuẩn. Để cho đơn giản, ta lấy nước làm bazơ chuẩn.

Điều giản ước nữa là để đo lực axit, ta dùng quá trình ion hoá trong dung môi nước. Như vậy nước vừa là một dung môi, vừa là một bazơ.

Trong khuôn khổ của những điều giới hạn trên, việc xác định độ mạnh tương đối của các axit hoà tan có thể thực hiện được bằng con đường thực nghiệm : nồng độ của cation và amion được xác định bằng cách đo độ dẫn điện của dung dịch ; còn nồng độ của các axit HA không điện li được xác định bằng các phép tính tỉ lượng.

4.3.1. Mức độ diễn biến của phản ứng

Khả năng nhường proton của axit (ví dụ HA) được xác định bởi cân bằng sau, đặc trưng bằng hằng số cân bằng điện li của axit, kí hiệu là K_1.

$$\underset{\text{Axit 1}}{HA} \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{bazơ 1}}{A^-} \quad (1)$$

$$K_1 = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Nhưng ở đây không thể xác định trực tiếp hằng số cân bằng K_1 được bởi vì ion H^+ không thể tách ra nếu không có một bazơ nhận nó. Vì vậy, phải xảy ra đồng thời cân bằng thứ 2 :

$$H^+ + \underset{\text{bazơ 2}}{B} \rightleftharpoons \underset{\text{axit 2}}{BH^+} \qquad K_2^{-1} \quad (2)$$

Nếu gọi K_2 là hằng số điện li của axit 2 $\left[BH^+ \rightleftharpoons H^+ + B\right]$ thì hằng số cân bằng của phản ứng 2 là K_2^{-1}.

Tổ hợp phương trình (1) và (2) ta được phương trình (3) với hằng số cân bằng K_3.

$$\begin{array}{lllll} HA & \rightleftharpoons & H^+ + A^- & & K_1 \\ H^+ + B & \rightleftharpoons & BH^+ & & K_2^{-1} \\ \hline HA + B & \rightleftharpoons & BH^+ + A^- & & K_3 \\ \text{Axit 1} \quad \text{bazơ 2} & & \text{axit 2} \quad \text{bazơ 1} & & \end{array}$$

Ta biết : hằng số cân bằng của phản ứng tổ hợp bằng tích số hằng số cân bằng của các phản ứng riêng rẽ :

$$K_3 = K_1 \times K_2^{-1} = \frac{K_1}{K_2}$$

Nhận xét :

1. Qua cách trình bày trên ta thấy : bất kì phản ứng nào theo Bronstet cũng có thể coi như tổng số hai phản ứng theo Arêniuyts. Hằng số cân bằng K_3 có thể thu được trực tiếp từ hằng số K_1, K_2 của hai phản ứng Arêniuyts (K_1 và K_2 là hằng số điện li của axit HA và BH^+).

2. Trong sơ đồ tương tác axit – bazơ trên, người ta thường chọn bazơ B là dung môi. Từ biểu thức :

$$K_3 = \frac{K_1}{K_2}$$

$$BH^+ \rightleftharpoons H^+ + B \qquad K_2$$

Hằng số cân bằng của phản ứng nghịch bằng số nghịch đảo hằng số cân bằng của phản ứng thuận $= \frac{1}{K_2} = K_2^{-1}$.

Ta thấy độ mạnh của axit không chỉ phụ thuộc vào khả năng riêng nhường proton của nó thể hiện qua K_1 mà còn phụ thuộc vào khả năng nhận proton của dung môi thể hiện qua K_2. Giá trị của K_2 càng nhỏ (tức là khả năng nhận proton của dung môi càng lớn) thì giá trị của K_3 càng lớn nghĩa là phản ứng axit – bazơ diễn ra càng hoàn toàn.

Chính vì vậy mà ta hiểu tại sao độ mạnh của axit lại thay đổi rất nhiều khi thay đổi dung môi. Chẳng hạn trong nước (tương đối dễ nhận proton) thì các axit HCl, HBr,

https://tieulun.hopto.org

$HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3 là những axit rất mạnh ; ngược lại trong dung môi CH_3COOH khan (axit axetic khó nhận proton) thì các axit rất mạnh nói trên lại là những axit rất yếu, có hằng số điện li từ 10^{-6} đến 10^{-10}. Trong dung môi $HClO_4$ (chỉ nhường proton mà không nhận) thì HNO_3 xử sự như một bazơ : nó nhận proton của dung môi.

Nếu dung môi B là nước thì ta có :

$$\underset{\text{Axit 1}}{HA} + \underset{\text{bazơ 2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{axit 2}}{H_3O^+} + \underset{\text{bazơ 1}}{A^-}$$

4.3.2. Độ mạnh của axit (lực axit)

– *Axit HA là axit mạnh* thì phản ứng :

$$HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$$

xảy ra hoàn toàn, nói khác đi trong dung dịch không còn tồn tại các phân tử HA (ta có một chất điện li mạnh)*

– *Nếu HA là axit yếu* thì phản ứng trên xảy ra không hoàn toàn, trong dung dịch còn lại các phân tử HA, ta áp dụng lí thuyết về cân bằng hoá học để tính hằng số cân bằng.

$$K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}$$

Nồng độ của nước trong các dung dịch axit hoặc bazơ được coi như là một hằng số, ta cho nhập vào hằng số cân bằng K' để có một hằng số cân bằng mới K' $[H_2O]$.

Nếu tính hằng số cân bằng đối với phản ứng trên, ta có :

$$K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]} \text{ khi } [HA] = 0 \rightarrow K = \infty$$

$$K'[H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = K_{HA}$$

Bằng cách trên ta xác định được hằng số điện li của axit HA (gọi là hằng số điện li axit hay ngắn gọn hơn : hằng số axit, kí hiệu là K_{HA} hay K_a) đặc trưng định lượng cho lực axit HA.

Giá trị của K_{HA} càng lớn, phản ứng của HA với nước xảy ra càng gần tới chỗ hoàn toàn ; ngược lại K_{HA} càng nhỏ thì phản ứng xảy ra càng hạn chế và axit HA càng yếu.

Ví dụ : $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

K_{HA} rất lớn, phản ứng diễn ra hoàn toàn $[H_3O^+] = [HCl]$

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$K_{HA} = 1{,}8 \times 10^{-5} \rightarrow [H_3O^+] \ll [CH_3COOH]$$

Bằng cách xác định giá trị K_{HA} của các axit khác nhau trong cùng một bazơ là nước, ta có thể sắp xếp các axit theo thứ tự lực axit của chúng (xem phần dưới).

4.3.3. Độ mạnh của bazơ (lực bazơ)

Dựa vào sơ đồ chung :

$$Axit_1 + Bazơ_2 \rightleftharpoons Axit_2 + Bazơ_1$$

Muốn so sánh độ mạnh tương đối của các bazơ, ta chọn một axit nào đó làm chuẩn (và một dung môi chuẩn). Ta biết rằng nước là dung môi lưỡng tính, nó vừa có khả năng nhường proton, vừa có khả năng nhận proton cho nên người ta chọn nước làm axit chuẩn đồng thời làm dung môi chuẩn (cũng như ta đã chọn nước làm bazơ chuẩn và dung môi chuẩn khi nghiên cứu axit).

Phương trình chung mô tả tương tác của bazơ với nước có dạng :

$$\underset{\text{Bazơ 1}}{A^-} + \underset{\text{axit 2}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{axit 1}}{HA} + \underset{\text{bazơ 2}}{OH^-}$$

(Theo thuyết Arêniuyts thì phản ứng này là phản ứng thuỷ phân của anion A^-).

Nếu phản ứng trên dịch chuyển mạnh theo chiều thuận thì A^- là bazơ mạnh. Nếu mức độ thực hiện phản ứng không lớn thì A^- là bazơ yếu.

Để đặc trưng cho lực bazơ, người ta sử dụng hằng số cân bằng sau :

$$K' = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-][H_2O]}$$

Cũng tương tự như trên, vì nồng độ của nước trong dung dịch coi như không đổi nên có thể viết :

$$K'[H_2O] = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = K_B$$

$$\text{Vì } [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \rightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]}$$

Thay trị số của $[OH^-]$ vào phương trình trên :

$$K_B = \frac{[HA].10^{-14}}{[A^-][H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{K_{HA}}$$

https://tieulun.hopto.org

Hằng số cân bằng K_B được gọi là hằng số bazơ, đặc trưng cho độ mạnh của một bazơ (cũng được kí hiệu là K_b). K_B càng lớn, bazơ càng mạnh, ngược lại K_B càng nhỏ, bazơ càng yếu.

Từ hệ thức $K_B = \frac{10^{-14}}{K_{HA}}$

Ta rút ra một nhận xét quan trọng sau :

Trong phản ứng :

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

HA là axit liên hợp của bazơ A^-, nếu axit HA càng yếu, K_{HA} càng nhỏ, K_B càng lớn, bazơ A^- càng mạnh.

Như vậy, có mối liên hệ mật thiết giữa độ mạnh của một axit và độ mạnh của một bazơ liên hợp.

Nếu HA là một axit mạnh thì bazơ liên hợp A^- với nó là một bazơ yếu. Ngược lại nếu HA là một axit yếu thì bazơ liên hợp với nó là một bazơ mạnh.

$$\boxed{K_{HA}.K_B = 10^{-14}}$$

Ví dụ 1 :

So sánh tính bazơ của NH_3 và ion CH_3COO^-.

Cho biết $K_{CH_3COOH} = 1,85 \times 10^{-5}$ và $K_{NH_4^+} = 5,6 \times 10^{-10}$.

Giải : a) Cho bazơ axetat CH_3COO^- tác dụng với nước

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

CH_3COO^- là bazơ liên hợp của axit CH_3COOH

$$K_a.K_b = K_n$$

$$K_{a(CH_3COOH)}.K_{b(CH_3COO^-)} = K_n = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$K_{b(CH_3COO^-)} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{K_{a(CH_3COOH)}} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,85 \times 10^{-5}} = 5,4 \times 10^{-10}$$

b) Cho NH_3 tác dụng với nước

$$NH_{3(aq)} + H_2O \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

NH_3 là bazơ liên hợp của axit NH_4^+

$$K_{NH_3} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{K_{NH_4^+}} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{5,6 \times 10^{-10}} = 1,8 \times 10^{-5}$$

c) So sánh : cả hai bazơ NH_3 và CH_3COO^- đều là bazơ yếu nhưng bazơ NH_3 mạnh hơn bazơ CH_3COO^- nhiều.

Ví dụ 2 :

Xác định pH của dung dịch natri axetat ($NaCH_3COO$) 0,25M. Cho biết $K_{CH_3COOH} = 1,8 \times 10^{-5}$.

Giải : Ion axetat CH_3COO^- là một bazơ trong nước

$$CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

Trong biểu thức trên :

- $[CH_3COO^-] = 0,25M$ vì muối natri axetat tan và điện li hoàn toàn
- $K_b = \frac{K_n}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10}$
- Tính $[OH^-]$

$$CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

	CH_3COO^-	CH_3COOH	OH^-
Nồng độ ban đầu :	0,25M	0	0
Thay đổi :	−x	+x	+x
Nồng độ khi cân bằng :	(0,25 − x)M	x (M)	x (M)

Vì K_b nhỏ nên coi $0,25 - x \approx 0,25$

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{x^2}{0,25} = 5,6 \times 10^{-10}$$

$$x = [OH^-] = 1,2 \times 10^{-5}$$

$$[H_3O^+] = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,2 \times 10^{-5}} = 8,3 \times 10^{-10} M$$

$$pH = -\log(8,3 \times 10^{-10}) = 9,08$$

https://tieulun.hopto.org

4.3.4. Sự sắp xếp các cặp axit – bazơ theo độ mạnh của chúng trong nước

Có sự tương tự về hình thức giữa các cặp axit – bazơ và các cặp oxi hoá – khử.

– Trong cặp axit – bazơ, các bên trao đổi với nhau một proton.

Trong cặp oxi hoá – khử, các bên trao đổi với nhau một hay nhiều electron.

– Để sắp xếp các cặp oxi hoá – khử, người ta dựa vào thế oxi hoá – khử.

Để sắp xếp các cặp axit – bazơ, người ta dựa vào hằng số axit K_a.

A. a) – *Trường hợp axit mạnh*

Ví dụ các axit HCl, H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$..., phản ứng $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ diễn ra hoàn toàn, hằng số axit K_a vô cùng lớn (xem mục 4.2).

Như vậy, đối với các axit mạnh không thể so sánh K_a của chúng trong dung dịch nước được. Người ta nói rằng nước có tác dụng làm cho lực của các axit mạnh bằng nhau, không phân biệt được độ mạnh tương đối giữa chúng với nhau. Người ta nói nước là dung môi làm san bằng lực axit.

Muốn so sánh lực của các axit mạnh phải dùng một dung môi khác có tính bazơ yếu hơn nước chẳng hạn CH_3COOH khan.

b) Trường hợp axit yếu

Đối với các axit yếu như HClO, HNO_2, CH_3COOH, NH_4^+ v.v... thì phản ứng

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

Diễn ra không hoàn toàn, trong dung dịch còn lại các phân tử HA

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Một axit càng mạnh thì cân bằng của phản ứng trên càng chuyển dịch mạnh về phía tạo ra H_3O^+ và nồng độ HA còn lại càng nhỏ. Nói khác đi K_a càng lớn và pK_a càng nhỏ. Ngược lại một axit càng yếu, hằng số axit K_a càng nhỏ và pK_a càng lớn.

B. *a) Trường hợp các bazơ mạnh*

Ví dụ các ion NH_2^-, H^-, CH_3O^-....

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

Vì A^- là các bazơ mạnh nên phản ứng trên xảy ra hoàn toàn, trong dung dịch không còn lại A^-.

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

Vì $[A^-] \approx 0 \rightarrow K_b = \infty$

Trong nước, các bazơ trên đều là bazơ mạnh, không thể so sánh độ mạnh tương đối của chúng với nhau được. Ta nói rằng nước đã làm san bằng lực bazơ của chúng.

Các axit liên hợp với các bazơ trên là những axit cực yếu.

b) Trường hợp các bazơ yếu

Ví dụ NH_3, CN^-, CO_3^{2-} v.v...

Vì là bazơ yếu nên phản ứng trên xảy ra không hoàn toàn. Bazơ nào mạnh hơn thì cân bằng dịch chuyển về phía tạo ra OH^- nhiều hơn.

Ví dụ : $\quad A_1^- + H_2O \rightleftharpoons HA_1 + OH^- \quad (1)$

$\quad A_2^- + H_2O \rightleftharpoons HA_2 + OH^- \quad (2)$

Khi cân bằng nếu $[A_1^-]$ còn lại ít hơn $[A_2^-]$ thì $[OH^-]$ trong dung dịch 1 lớn hơn $[OH^-]$ trong dung dịch 2 ; $[HA_1] > [HA_2]$.

Vì trong nước bao giờ cũng có quan hệ $[H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$ nên $[H_3O^+]_1 < [H_3O^+]_2$.

Ta lại biết nồng độ các chất liên hệ với nhau bởi hằng số cân bằng.

Đối với axit HA_1 :

$$K_{HA_1} = \frac{[A_1^-][H_3O^+]_1}{[HA_1]} \quad (3)$$

Đối với axit HA_2 :

$$K_{HA_2} = \frac{[A_2^-][H_3O^+]_2}{[HA_2]} \quad (4)$$

So sánh giá trị của K_{HA_1} và K_{HA_2} : ta thấy tử số của phân số (3) nhỏ hơn tử số của phân số (4) và mẫu số thì ngược lại. Từ đó ta có :

$$K_{HA_1} < K_{HA_2} \rightarrow pK_{HA_1} > pK_{HA_2}$$

Một bazơ càng mạnh nếu hằng số của axit liên hợp K_a càng nhỏ hay pK_a của axit liên hợp càng lớn nghĩa là axit liên hợp càng yếu và ngược lại.

Như vậy ta thấy không cần phải có một thang mới để so sánh các lực bazơ.

https://tieulun.hopto.org

*C. Bảng sắp xếp một số cặp axit – bazơ theo K_a (và pK_a)**

BẢNG 6.2

ĐỘ MẠNH CỦA AXIT TĂNG ↑

Cặp axit – bazơ	K_a	pK_a
H_2SO_3/HSO_3^-	$1,6 \times 10^{-2}$	1,8
HSO_4^-/SO_4^{2-}	$1,3 \times 10^{-2}$	1,9
$H_3PO_4/H_2PO_4^-$	$7,9 \times 10^{-3}$	2,1
CH_3COOH/CH_3COO^-	$1,8 \times 10^{-5}$	4,75
H_2CO_3/HCO_3^-	$4,0 \times 10^{-7}$	6,4
H_2S/HS^-	$1,0 \times 10^{-7}$	7,0
HSO_3^-/SO_3^{2-}	$6,3 \times 10^{-8}$	7,2
$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$	$6,3 \times 10^{-8}$	7,2
$HClO/ClO^-$	$3,2 \times 10^{-8}$	7,5
HBO_2/BO_2^-	$7,9 \times 10^{-10}$	9,2
NH_4^+/NH_3	$5,0 \times 10^{-10}$	9,3
HCN/CN^-	$5,0 \times 10^{-10}$	9,3
HCO_3^-/CO_3^{2-}	$5,0 \times 10^{-11}$	10,3
HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}	$5,0 \times 10^{-13}$	12,3
HS^-/S^{2-}	$1,0 \times 10^{-13}$	13,0
H_2O/OH^-	$1,0 \times 10^{-14}$	14

ĐỘ MẠNH CỦA BAZƠ TĂNG

* Xem thêm bảng 6 – 10 xếp cuối chương.

Cách dùng bảng

Khi trộn axit HA_1 của cặp này với bazơ A_2 của cặp kia, xét xem điều gì có khả năng xảy ra ?

Phản ứng có thể xảy ra là sự *chuyển proton* từ axit sang bazơ theo cân bằng sau :

$$HA_1 + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + HA_2$$

Cân bằng sẽ chuyển dịch về bên phải nếu bazơ A_2^- có ái lực với proton mạnh hơn bazơ A_1^- ; như vậy :

$$\underbrace{\text{bazơ } A_2}_{\text{Axit liên hợp } HA_2} \quad \underset{\text{yếu hơn}}{\text{mạnh hơn}} \quad \underbrace{\text{bazơ } A_1}_{\text{axit liên hợp } HA_1}$$

Điều đó có nghĩa là : Axit liên hợp HA_2 yếu hơn axit liên hợp HA_1.

Kết luận

– Axit của cặp này tác dụng với bazơ của cặp kia nếu nó mạnh hơn axit liên hợp của cặp đó.

Trong ví dụ trên axit HA_1 mạnh hơn axit HA_2.

Hoặc có thể kết luận như sau :

– Phản ứng axit – bazơ diễn ra theo chiều tạo thành axit yếu hơn và bazơ yếu hơn.

Trong ví dụ trên axit HA_2 yếu hơn axit HA_1

bazơ A_1^- yếu hơn bazơ A_2^-.

Về mặt thực hành, người ta viết 2 cặp axit – bazơ, cặp có pK_a nhỏ để trên, cặp có pK_a lớn để dưới ; axit đặt bên trái, bazơ đặt bên phải.

– *Ví dụ 1.* Người ta trộn ion NH_4^+ với mỗi anion sau đây : CH_3COO^-, F^- và S^{2-} trong dung dịch nước. Thử xem trường hợp nào có phản ứng xảy ra và viết phương trình phản ứng.

Giải

Axit	Bazơ liên hợp	pK_a
HF	F^-	3,2
CH_3COOH	CH_3COO^-	4,7
NH_4^+	NH_3	9,2
HS^-	S^{2-}	13

Ion NH_4^+ chỉ có thể tác dụng với bazơ nằm phía dưới mới tạo ra axit yếu hơn nó ; ở đây nó chỉ tác dụng được với ion S^{2-} theo phương trình :

$$NH_4^+ + S^{2-} \rightleftharpoons NH_3 + HS^-$$

(axit NH_4^+ mạnh hơn axit HS^-)

Bazơ S^{2-} mạnh hơn bazơ NH_3.

– *Ví dụ 2 :*

Xác định chiều của các phản ứng thuận nghịch dưới đây :

a) $S^{2-} + NH_4^+ \rightleftharpoons HS^- + NH_3$

b) $H_2S + H_2PO_4^- \rightleftharpoons HS^- + H_3PO_4$

https://tieulun.hopto.org

c) $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

d) $HSO_4^- + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H_2PO_4^- + SO_4^{2-}$

e) $H_2O + CO_2 + SO_4^{2-} \rightleftharpoons HSO_4^- + HCO_3^-$

g) $HSO_3^- + H_2PO_4^- \rightleftharpoons H_2O + SO_2 + HPO_4^{2-}$

h) $H_2O + HS^- \rightleftharpoons OH^- + H_2S$

Giải

Các phản ứng b) và h) diễn ra theo chiều nghịch ; các phản ứng khác theo chiều thuận.

D. Ảnh hưởng của dung môi đến lực axit – bazơ

Như trên đã thấy, các axit mạnh như HCl, HNO_3, $HClO_4$ v.v... không thể tồn tại trong nước.

$$HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$$

Các axit HA mạnh hơn H_3O^+ nên nó nhường proton cho nước ; axit H_3O^+ yếu hơn nên không nhường proton cho A^- để tái tạo thành HA được.

Dung dịch HCl chứa các ion H_3O^+, Cl^- nhưng không tồn tại các phân tử HCl. Cũng như vậy, trong dung dịch HNO_3 chỉ có các ion H_3O^+, NO_3^- mà không tồn tại các phân tử HNO_3.

Người ta nói rằng nước đã làm cho lực của các axit mạnh bằng nhau, *axit mạnh nhất có thể tồn tại trong nước là H_3O^+*.

Tất cả các axit mạnh hơn H_3O^+ không thể tồn tại trong nước vì bị ion hoá hoàn toàn.

Cũng tương tự như vậy, *bazơ mạnh nhất có thể tồn tại trong nước là OH^-*. Người ta nói rằng nước đã làm cho lực của các bazơ mạnh bằng nhau không phân biệt được độ mạnh tương đối của chúng được.

Chẳng hạn bazơ amiđua NH_2^- không thể tồn tại trong nước vì cho phản ứng với nước hoàn toàn :

$$NH_2^- + H_2O \rightarrow NH_3 + OH^-$$

hay $$H^- + H_2O \rightarrow H_2 + OH^-$$

Tính chất của dung môi làm san bằng lực axit thể hiện càng mạnh khi dung môi có tính bazơ càng mạnh.

Ví dụ : Trong nước thì axit benzoic là một axit yếu nhưng trong amoniac lỏng nó trở thành axit rất mạnh bởi vì tính chất bazơ của NH_3 lớn hơn tính chất bazơ của nước đủ để cân bằng chuyển dịch mạnh về bên phải :

$$C_6H_5COOH + NH_3 \rightleftharpoons C_6H_5COONH_4$$

Muốn xác định lực axit tương đối của các axit mạnh, cần khắc phục hiệu ứng "san bằng" của dung môi. Điều đó được thực hiện bằng cách dùng một dung môi có tính chất axit mạnh hơn nước, chẳng hạn CH_3COOH khan, H_2SO_4... hay dùng một dung môi không nhận proton như benzen. Về nguyên tắc, trong cả hai trường hợp đều xảy ra sự thay đổi lực tương đối của các axit.

Trong các dung môi axit, người ta đã xác định được thứ tự thay đổi lực của nhiều axit như sau :

$$HClO_4 > HBr > H_2SO_4 > HCl > HNO_3...$$

Trật tự trên do Kontop (Kolthoff) và Vinman xác định bằng cách đo độ dẫn điện của các axit trên trong dung môi CH_3COOH khan.

4.3.5. Quy luật biến đổi độ mạnh của các axit

Có thể chia các axit thành hai nhóm lớn

– Các hiđraxit trong đó proton trực tiếp liên kết với nguyên tử trung tâm.

– Các oxi axit trong đó proton axit được liên kết với nguyên tử trung tâm qua nguyên tử oxi nghĩa là các X–O–H.

A – Các hiđraxit

Có thể sắp xếp các hiđraxit trong dung dịch nước theo độ mạnh của chúng như sau :

Axit :	NH_3	PH_3	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te	HF	HCl	HBr	HI
pK_a :	36	27	16	7	4	3	3	–7	–9	–10

Qua đó ta thấy rõ là tính axit của các hiđraxit tăng khi đi từ trái qua phải trong một chu kì và tính axit cũng tăng theo chiều từ trên xuống dưới trong một phân nhóm chính.

Ta có thể nghiên cứu một cách định lượng *các yếu tố ảnh hưởng đến độ mạnh của một hiđraxit* như sau :

Axit HX trong dung dịch nước phân li theo phương trình

$$HX_{(aq)} \rightarrow H^+_{(aq)} + X^-_{(aq)}$$

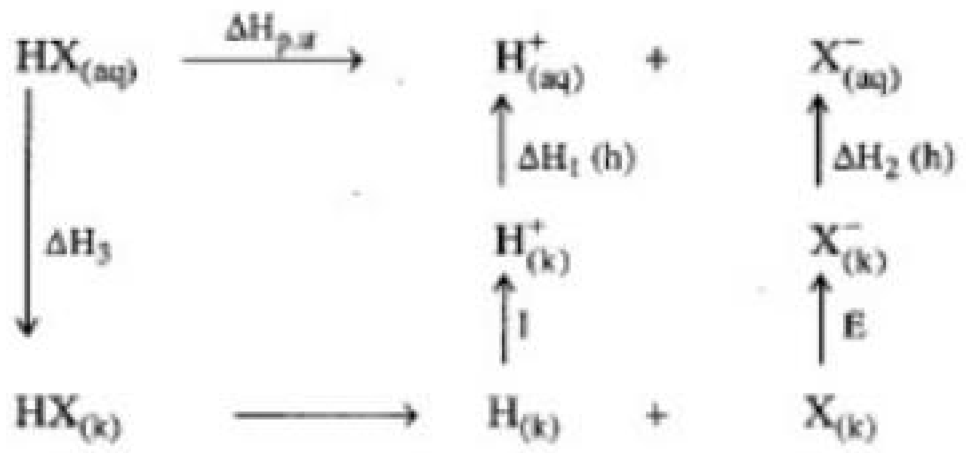
https://tieulun.hopto.org

Sự biến đổi năng lượng tự do Gibbs của quá trình trên :

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$$

– Xác định ΔH^o

Có thể hình dung quá trình phân li trên xảy ra theo một số giai đoạn và xác định sự biến đổi năng lượng của quá trình theo phương pháp chu trình Booc – Habơ (Born – Haber)*.



Trong sơ đồ trên :

D là năng lượng phân li của phân tử khí HX

I là năng lượng ion hoá của hiđro.

E là ái lực với electron của phi kim X.

ΔH_1, ΔH_2, ΔH_3 chỉ năng lượng hiđrat hoá.

$\Delta H^o_{p.ư}$ là nhiệt của phản ứng (ở p const)

Theo chu trình trên ta có

$$\Delta H^o_{p.ư} = -\Delta H_3 + D + I + \Delta H_1 + E + \Delta H_2$$

Tất cả các số liệu cần thiết cho việc tính toán trên đều có trong các bảng tra cứu.

• *Xác định ΔS*

Đại lượng ΔS được xác định theo phương trình :

$$\Delta S^o = S^o_{H^+(aq)} + S^o_{X^-(aq)} - S^o_{HX(aq)}$$

Hằng số điện li K liên hệ với sự biến đổi năng lượng tự do của quá trình phân li theo phương trình :

$$\Delta G^o = -RT\ln K$$

* Xem lại mục chu trình Booc-Habơ.

Kết quả tính toán hằng số điện li K theo phương pháp chu trình nêu trên phù hợp rất tốt với kết quả xác định K bằng thực nghiệm.

Qua kết quả tính toán ta thấy :

Độ mạnh của một axit HX phụ thuộc chủ yếu vào 2 yếu tố :

– Nếu liên kết H–X càng phân cực thì trong dung môi phân cực (là nước) càng dễ tách proton.

– Năng lượng liên kết H–X càng kém bền, càng dễ tách proton.

Chẳng hạn, đối với HF và HI. Tuy liên kết H–F phân cực hơn liên kết H–I nhưng năng lượng liên kết H–F là 569 kJ/mol, trong khi đó năng lượng liên kết ở H–I chỉ là 297 kJ/mol, do vậy thì HF đến HI tính axit tăng.

B. Các oxi axit

Các oxiaxit được tạo nên từ nguyên tử trung tâm kết hợp với các nguyên tử oxi và nhóm hiđroxit OH^- (ví dụ : $H_2SO_4 = SO_2(OH)_2$, $HClO_4 = ClO_3(OH)$ v.v...).

Các oxiaxit có thể là những axit rất mạnh như axit pecloric $HClO_4$..., cũng có thể là axit rất yếu như axit boric H_3BO_3. Việc nghiên cứu lí thuyết quy luật biến đổi tính axit của các oxiaxit phức tạp hơn nhiều so với các hiđraxit và cũng chưa có sự phù hợp tốt.

Tuy nhiên có một vài quy tắc đơn giản, dễ nhớ giúp ta xác định gần đúng độ mạnh của các oxi axit.

Quy tắc 1

Hằng số điện li nấc thứ nhất (K_1) của các oxiaxit được xác định theo giá trị của m trong công thức $XO_m(OH)_n$:

– Nếu m = 0 (không có nguyên tử oxi dư so với nguyên tử hiđro như trường hợp $B(OH)_3$) thì axit rất yếu, có $K < 10^{-7}$.

– Nếu m = 1 thì axit yếu. Có $K_1 \approx 10^{-2}$.

– Nếu m = 2 thì axit mạnh. Có $K_1 \approx 10^3$.

– Nếu m = 3 thì axit rất mạnh. Có $K_1 \approx 10^8$.

Có thể hiểu nguyên nhân của hiện tượng trên như sau : Hằng số điện li K_1 của oxi axit phụ thuộc vào điện tích (và bán kính) của nguyên tử trung tâm. Ứng với trị số m càng lớn thì điện tích của nguyên tử trung tâm càng lớn, phân tử axit càng dễ tách proton, tính axit càng mạnh.

Thực tế, trong một chu kì, theo chiều từ trái qua phải, tính axit của các oxiaxit tăng dần :

$Al(OH)_3$ $Si(OH)_4$ $PO(OH)_3$ $SO_2(OH)_2$ $ClO_3(OH)$

https://tieulun.hopto.org

Đối với các oxi axit có cùng trị số m, nếu bán kính của nguyên tử trung tâm càng tăng thì tính axit càng giảm.

Chẳng hạn, trong phân nhóm chính nhóm VI (nhóm VI A). Tính axit giảm dần theo chiều $SO_2(OH)_2$ $SeO_2(OH)_2$ $TeO_2(OH)_2$.

Quy tắc 2

Hằng số điện li của các nấc nối tiếp nhau K_1, K_2, K_3 v.v... tỉ lệ với nhau theo $1 : 10^{-5} : 10^{-10}$ v.v...

Ví dụ : $K_{H_3PO_4} = 7,5 \times 10^{-3}$; $K_{H_2PO_4^-} = 6,2 \times 10^{-8}$; $K_{HPO_4^{2-}} = 1 \times 10^{-12}$

$K_{H_2SO_3} = 1,2 \times 10^{-2}$; $K_{HSO_3^-} = 1 \times 10^{-7}$

Quy tắc này phù hợp với hầu hết các axit thông dụng.

Sau đây là các hằng số thực nghiệm.

1. *Axit rất yếu* $X(OH)_n$ hay H_nXO_n $K<10^{-7}$

HClO	$K_1 = 3,2 \times 10^{-8}$	H_4SiO_4	$K_1 = 1 \times 10^{-10}$
HBrO	$K_1 = 2 \times 10^{-9}$	H_4GeO_4	$K_1 = 3 \times 10^{-9}$
HIO	$K_1 = 1 \times 10^{-11}$	H_3BO_3	$K_1 = 5,8 \times 10^{-10}$
		H_3AsO_3	$K_1 = 6 \times 10^{-10}$

2. *Axit yếu :* $XO(OH)_n$ hay H_nXO_{n+1} $K \approx 10^{-2}$

$HClO_2$	$K_1 = 1,1 \times 10^{-2}$	H_3PO_4	$K_1 = 0,75 \times 10^{-2}$
H_2SO_3	$K_1 = 1,2 \times 10^{-2}$	H_3AsO_4	$K_1 = 0,5 \times 10^{-2}$
H_2SeO_3	$K_1 = 0,2 \times 10^{-3}$	HNO_2	$K_1 = 0,45 \times 10^{-2}$

3. *Axit mạnh* $XO_2(OH)_n$ hay H_nXO_{n+2} $K_1 \approx 10^3$

$K_2 \approx 10^{-2}$

$HClO_3$	K_1 lớn	
H_2SO_4	K_1 lớn.	$K_2 \simeq 1,2 \times 10^{-2}$
H_2SeO_4	K_1 lớn	$K_2 \simeq 1 \times 10^{-2}$

4. *Axit rất mạnh* $XO_3(OH)_n$ hay H_nXO_{n+3} $K_1 \approx 10^3$

$HClO_4$	K rất lớn.
$HMnO_4$	K rất lớn.

4.4. Tính chất axit – bazơ của các muối : sự thuỷ phân

Trong phần nội dung thuyết Arêniuyts ta đã biết sự thuỷ phân là phản ứng của một chất với nước làm thay đổi nồng độ H_3O^+ và OH^- của nước.

Thật ra phản ứng thuỷ phân chỉ là phản ứng axit – bazơ theo Bronstet và loại phản ứng thuỷ phân thường gặp là sự kết hợp anion của axit yếu với H_3O^+ của nước để tạo ra phân tử axit ít bị phân li.

Bảng 6.3 sau đây cho biết tính chất axit bazơ của một số ion thường gặp khi hoà tan muối trong nước.

BẢNG 6.3

	Trung tính (1)	Bazơ (2)	Axit (3)
Amion	Cl^- NO_3^- Br^- ClO_4^- I^-	CH_3COO^- CN^- F^- NO_2^- CO_3^{2-} HCO_3^{2-} S^{2-} HS^- PO_4^{3-} HPO_4^{2-} SO_3^{2-}	HSO_4^-
Cation	Li^+ Mg^{2+} Na^+ Ca^{2+} K^+ Ba^{2+}	Không có	Al^{3+} NH_4^+ Các ion kim loại chuyển tiếp Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}...

– *Cột 1 :* Các muối tạo nên từ các cation và amion ghi trong cột (1) *không bị thuỷ phân, cho môi trường trung tính.*

• Các cation ghi trong cột (1) là cation kim loại nhóm IA và IIA (kim loại kiềm và kiềm thổ). Đó là những axit hết sức yếu, hầu như không bị thuỷ phân.

• Các anion ghi trong cột (1) là bazơ liên hợp của các axit rất mạnh nên chúng là những bazơ rất yếu, hầu như không bị thuỷ phân.

Ví dụ trong dung dịch muối NaCl, KNO_3... có môi trường trung tính.

– *Cột 2 :* Gồm anion của các axit yếu nên đều là *những bazơ mạnh, bị thuỷ phân cho môi trường bazơ.*

https://tieulun.hopto.org

Ví dụ : Dung dịch K_2S có tính bazơ vì S^{2-} là bazơ liên hợp của axit rất yếu là HS^- $\left(K_{b(S^{2-})} = 0,077\right)$ trong khi đó K^+ gần như không bị thuỷ phân.

$$S^{2-} + HOH \rightleftharpoons HS^- + OH^-.$$

– *Cột 3 :* Cả cation và anion đều là những axit.

Ví dụ : Dung dịch $FeCl_3$ có tính axit vì Fe^{3+} thuỷ phân cho dung dịch axit, trong khi đó Cl^- không bị thuỷ phân.

$$\left[Fe(H_2O)_6\right]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons \left[Fe(H_2O)_5OH\right]^{2+} + H_3O^+ \quad K_a = 6,3 \times 10^{-3}$$

– *Trường hợp muối của axit yếu và bazơ yếu*

Ví dụ : dung dịch NH_4HS

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

$$K_{a(NH_4^+)} = \frac{K_n}{K_{b(NH_3)}} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,76 \times 10^{-5}} = 5,7 \times 10^{-10}$$

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$$

$$K_{b(HS^-)} = \frac{K_n}{K_{a(H_2S)}} = \frac{1,0 \times 10^{-10}}{9 \times 10^{-8}} = 1 \times 10^{-7}$$

Ở đây $K_b \approx 200 \times K_a$ nên dung dịch có tính bazơ.

Dung dịch muối gồm cation và anion của axit yếu và bazơ yếu có tính axit hay bazơ tuỳ thuộc và K_a và K_b.

- Nếu $K_a < K_b$ dung dịch có tính bazơ : ví dụ trên.
- Nếu $K_b < K_a$ dung dịch có tính axit $\begin{cases} \text{ví dụ muối } NH_4F \\ K_{a(NH_4^+)} = 5,6 \times 10^{-10} \\ K_{a(F^-)} = 1,4 \times 10^{-11} \end{cases}$
- Nếu $K_a = K_b$ dung dịch trung tính

4.5. Các đa axit

Từ đầu chương đến giờ, ta chỉ đề cập đến các *đơn axit* nghĩa là mỗi phân tử axit chỉ phân li ra một proton.

Có những phân tử axit có khả năng phân li ra *hai* hoặc *nhiều proton* hơn, chúng được gọi là *đa axit.*

Sự ion hoá các đa axit diễn ra theo từng nấc, mỗi lần phân li ra một proton và mỗi nấc phân li có hằng số K_a khác nhau.

Chẳng hạn axit photphoric có chứa ba nguyên tử hiđro và phân li làm ba nấc.

$$H_3PO_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2PO^-_{4(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

$$K_{a_1} = \frac{\left[H_2PO_4^-\right]\left[H_3O^+\right]}{\left[H_3PO_4\right]} = 7,2 \times 10^{-3}$$

$$H_2PO^-_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HPO^{2-}_{4(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

$$K_{a_2} = \frac{\left[HPO_4^{2-}\right]\left[H_3O^+\right]}{\left[H_2PO_4^-\right]} = 6,3 \times 10^{-8}$$

$$HPO^{2-}_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons PO^{3-}_{4(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

$$K_{a_3} = \frac{\left[PO_4^{3-}\right]\left[H_3O^+\right]}{\left[HPO_4^-\right]} = 4,2 \times 10^{-13}$$

Từ các giá trị của K_a, ta thấy axit H_3PO_4 mạnh hơn $H_2PO_4^-$ và axit $H_2PO_4^-$ còn mạnh hơn axit HPO_4^{2-}. Điều đó là chung đối với các axit vô cơ.

$$K_{a_1} > K_{a_2} > K_{a_3}$$

Sở dĩ như vậy vì ion H^+ khó tách ra khỏi ion âm $H_2PO_4^-$ hơn là tách khỏi phân tử trung hoà H_3PO_4 ; lại càng khó tách khỏi anion HPO_4^{2-} mang 2 điện tích âm.

Đối với nhiều đa axit, hằng số ion hoá các nấc liên tiếp thường giảm khoảng từ 10^4 đến 10^6 lần. Điều đó có nghĩa là nấc ion hoá thứ nhất của các đa axit sản ra một lượng ion H_3O^+ lớn hơn nấc hai hàng triệu lần.

Đối với các dung dịch đa axit với $K_{a_2} \leq 10^{-3}K_{a_1}$, *pH của dung dịch phụ thuộc chủ yếu vào số ion H_3O^+ do nấc thứ 1 phân li ra.* Có thể bỏ qua các ion sinh ra từ nấc thứ 2, thứ 3.

BẢNG 6.4. GIÁ TRỊ K_a CỦA CÁC NẤC PHÂN LI LIÊN TIẾP CỦA MỘT SỐ ĐA AXIT

Tên axit		K_{a_1}	K_{a_2}	K_{a_3}
Axit photphorơ	H_3PO_3	3×10^{-2}	$1,7 \times 10^{-7}$	
Axit sunfurơ	H_2SO_3	$1,4 \times 10^{-2}$	$6,5 \times 10^{-8}$	
Axit asenic	H_3AsO_4	6×10^{-3}	$1,1 \times 10^{-7}$	3×10^{-12}
Axit cacbonic	H_2CO_3	$4,5 \times 10^{-7}$	$4,7 \times 10^{-11}$	
Axit sunfuhiđric	H_2S	$1,0 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-13}$	

https://tieulun.hopto.org

Ví dụ : Hiđro sunfua có thể hoà tan trong nước thành dung dịch 0,10 M.

a) Tính pH của dung dịch đó.

b) Tính nồng độ $[H_2S]$, $[HS^-]$, $[S^{2-}]$ khi cân bằng.

Giải : Ta biết rằng axit sunfuhiđric phân li theo hai nấc :

(1) $H_2S_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons [H_3O^+] + [HS^-]$ $\quad K_{a_1} = 1,0 \times 10^{-7}$

(2) $HS^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons [H_3O^+] + [S^{2-}]$ $\quad K_{a_1} = 1,3 \times 10^{-13}$

Vì K_{a_2} nhỏ hơn K_{a_1} tới gần một triệu lần nên nồng độ $[H_3O^+]$ của dung dịch coi như do nấc phân li thứ nhất tạo ra. Như vậy, ta giả định chỉ xảy ra sự phân li nấc thứ nhất.

	$H_2S + H_2O$	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	HS^-
– Nồng độ ban đầu (M) (trước khi phân li)	0,10		0		0
– Sự thay đổi nồng độ : để đạt tới cân bằng	−x		+x		+x
– Nồng độ khi cân bằng :	0,10 −x		x		x

$$K_{a_1} = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} = 1,0 \times 10^{-7} = \frac{x^2}{0,10 - x}$$

Vì K_{a_1} rất nhỏ nên coi $(0,10 - x) \approx 0,10$ vậy

$$x = [H_3O^+] = [HS^-] = \sqrt{K_{a_1}(0,10)} = 1,0 \times 10^{-4} M$$

a) $pH = \log(1,0 \times 10^{-4}) = 4,00$

và nồng độ H_2S :

b) • $[H_2S] = 0,10 - 0,00010 \approx 0,10M$

• Tính nồng độ của ion S^{2-}, một sản phẩm của nấc phân li thứ 2.

	HS^-	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	S^{2-}
Trước khi phân li (M)	$1,0 \times 10^{-4}$				$1,0 \times 10^{-4}$		0
Sự thay đổi nồng độ tới khi cân bằng	−y				+y		+y
Nồng độ cân bằng	$(1,0 \times 10^{-4} - y)$				$(1,0 \times 10^{-4} + y)$		y

Vì K_{a_2} rất nhỏ, nấc thứ hai yếu hơn nấc thứ nhất rất nhiều cho nên lượng ion S^{2-} và H_3O^+ do nấc thứ hai sản ra nhỏ hơn 10^{-4} rất nhiều cho nên có thể coi $[HS^-] = [H_3O^+] = (1,0 \times 10^{-4} - y) \simeq 1,0 \times 10^{-4} M$

$$K_{a_2} = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = \frac{(1,0 \times 10^{-4})y}{1,0 \times 10^{-4}} = 1,3 \times 10^{-13}$$

hay $\quad y = [S^{2-}] = K_{a_2} = 1,3 \times 10^{-13} M$

4.6. Những ưu điểm và những hạn chế của thuyết Bronstet – Laury

Thuyết axit – bazơ của Bronstet – Laury đã đạt được những thành tựu lớn lao. Nó bao gồm được cả những thành tựu của thuyết Arêniuyts và mở rộng việc nghiên cứu phản ứng axit – bazơ trong các dung môi khác nước hoặc không có dung môi. Nó cũng làm sáng tỏ ảnh hưởng của dung môi đến tương tác axit – bazơ.

Một ưu điểm nổi bật khác của thuyết Bronstet – Laury là nó có tính định lượng.

Tuy nhiên, lí thuyết Bronstet – Laury chỉ giới hạn tương tác axit – bazơ trong những quá trình trao đổi proton.

Có những quá trình hiển nhiên là tương tác axit – bazơ như phản ứng giữa oxit kim loại và oxit phi kim để tạo thành muối : (ví dụ : $CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$) nhưng theo lí thuyết proton về axit – bazơ thì không thể coi đó là tương tác axit bazơ được.

Như vậy, lí thuyết axit bazơ của Bronstet – Laury chưa thể coi là hoàn hảo và cần được bổ sung bằng những lí thuyết khác có tầm khái quát hơn.

§5. THUYẾT ELECTRON VỀ AXIT – BAZƠ CỦA LƠUYTS (LEWIS 1930)

Lơuyts (Lewis, nhà khoa học Mỹ) và một số tác giả khác cho rằng nếu coi axit là những chất chứa hiđro thì sẽ gây cản trở lớn đối với sự hiểu biết sâu sắc các hiện tượng hoá học chẳng khác gì cho rằng chất oxi hoá là những chất có chứa oxi. Ông chống lại "sự sùng bái proton" của các thuyết trước đó.

Lí thuyết của Lơuyts nhằm làm sáng tỏ *sự phụ thuộc giữa kiểu liên kết hoá học và tính chất axit – bazơ của một chất.*

5.1. Định nghĩa : Theo Lơuyts thì :

Axit là những chất có khả năng nhận thêm một hay nhiều cặp electron của chất khác để tạo thành liên kết cộng hoá trị mới.

Bazơ là những chất có khả năng nhường một hay nhiều cặp electron chưa liên kết cho chất khác để tạo thành liên kết cộng hoá trị mới.

https://tieulun.hopto.org

$$B: + A \rightarrow B: \rightarrow A \qquad (B \rightarrow A)$$

bazơ axit liên kết phối trí

mũi tên chỉ cặp electron chưa liên kết của bazơ nhường cho axit để tạo liên kết phối trí.

Ví dụ 1 : $H^+ + :\ddot{O}:H^- \rightarrow H:\ddot{O}:H$

axit bazơ

hay $H^+ + OH^- \rightarrow H \leftarrow OH$

Ví dụ 2 : $Cl:\underset{Cl}{\overset{Cl}{B}} + :\underset{H}{\overset{H}{\ddot{N}}}:H \rightarrow Cl:\underset{Cl}{\overset{Cl}{B}}:\underset{H}{\overset{H}{\ddot{N}}}:H$

hay $Cl_3B + :NH_3 \rightarrow Cl_3B \leftarrow NH_3$

axit bazơ

Thuyết Lơuyts cũng như thuyết Bronstet đòi hỏi *bazơ phải có một hay nhiều cặp electron chưa liên kết* để cho (bazơ Lơuyts) hoặc để nhận proton (theo Bronstet) ; vì vậy các bazơ Bronstet cũng là những bazơ Lơuyts, hàng ngũ các bazơ không được mở rộng thêm.

Tuy nhiên hàng ngũ axit Lơuyts được mở rộng hơn nhiều, chẳng hạn các cation kim loại hay nhiều phân tử trung hoà không chứa nguyên tử H, không thể là axit Bronstet nhưng lại là axit Lơuyts vì *có khả năng nhận cặp electron* để tạo thành liên kết mới.

Lơuyts cho rằng : Bản thân ion hiđro H^+ là một axit, chẳng qua là vì nó có khả năng nhận cặp electron của bazơ như các cation kim loại khác, chứ nó không phải là nguyên tố độc quyền mang tính axit.

Như vậy, tất cả các axit Bronstet đều là axit Lơuyts.

Nét đặc trưng cơ bản của axit Lơuyts là có các obitan trống để nhận cặp electron, tạo thành liên kết mới.

Những *cation* và *phân tử trung hoà* thoả mãn đòi hỏi đó đều là những axit Lơuyts.

Nét đặc trưng cơ bản của bazơ Lơuyts là có các cặp electron chưa liên kết để cho.

Những *anion* và *phân tử trung hoà* thoả mãn đòi hỏi đó đều là những bazơ Lơuyts.

5.2. Axit Lơuyts

5.2.1. Các cation

Tất cả các cation đều là axit tiềm năng.

Chẳng những chúng có khả năng hút electron do có điện tích dương nhưng điều quan trọng là tất cả các cation đều *có ít nhất một obitan trống*. Obitan này có thể xen phủ với obitan mang cặp electron chưa liên kết của bazơ để tạo thành liên kết cộng hoá trị 2 electron.

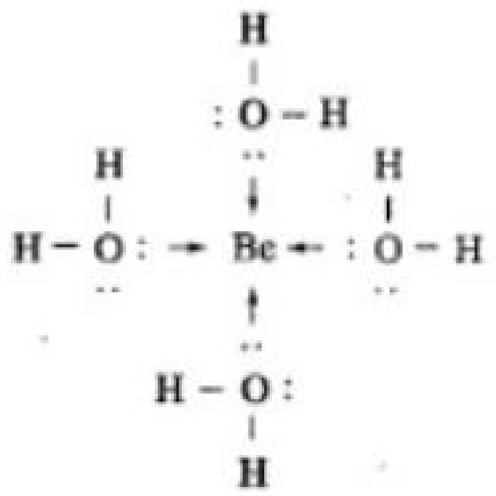
Các ion kim loại là những axit Lơuyts khi hoà tan trong nước.

Bản thân quá trình hiđrat hoá là những phản ứng axit – bazơ : các cặp electron chưa liên kết của nguyên tử oxi trong phân tử H_2O tạo thành liên kết cộng hoá trị với ion kim loại.

Chẳng hạn ion Be^{2+} : ion này không có electron trong lớp ngoài cùng n = 2, do đó có bốn obitan còn trống : 1 obitan 2s và 3 obitan 2p. Phân tử H_2O có thể cho hai cặp electron chưa liên kết : nó là một bazơ.

Ion Be^{2+} và H_2O tạo thành một tổ hợp axit – bazơ : bốn obitan trống của Be^{2+} nhận bốn cặp electron chưa liên kết của bốn phân tử nước tạo thành bốn liên kết cho – nhận (liên kết phối trí).

$$Be^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)} \rightarrow Be\left[(H_2O)_4\right]^{2+}_{(aq)}$$



5.2.2. Các axit Lơuyts là phân tử trung hoà

• *Đó là các phân tử trong đó nguyên tử trung tâm có lớp electron ngoài cùng chưa đầy đủ* như hợp chất cộng hoá trị của các nguyên tố nhóm IIIA. Ví dụ BF_3, $AlCl_3$ v.v...

BF_3 là một axit Lơuyts điển hình : nó có một obitan p còn trống có thể nhận cặp electron chưa liên kết của bazơ NH_3.

$$F_3B_{(k)} + :NH_{3(k)} \rightarrow F_3B \leftarrow NH_{3(r)}$$

axit bazơ

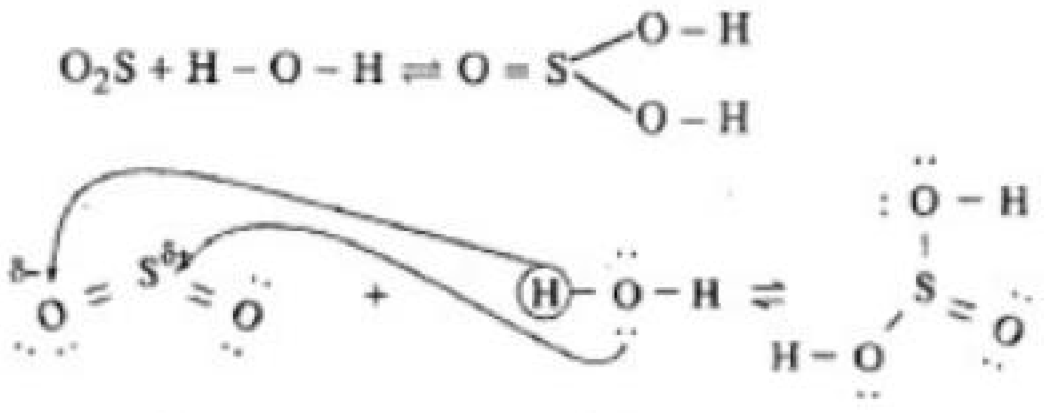
hay $Cl_3Al + :ClCH_3 \rightarrow [CH_3]^+[Cl \rightarrow AlCl_3]^-$

axit bazơ

https://tieulun.hopto.org

• *Đó là các phân tử chứa liên kết đôi phân cực* như SO_2, CO_2...

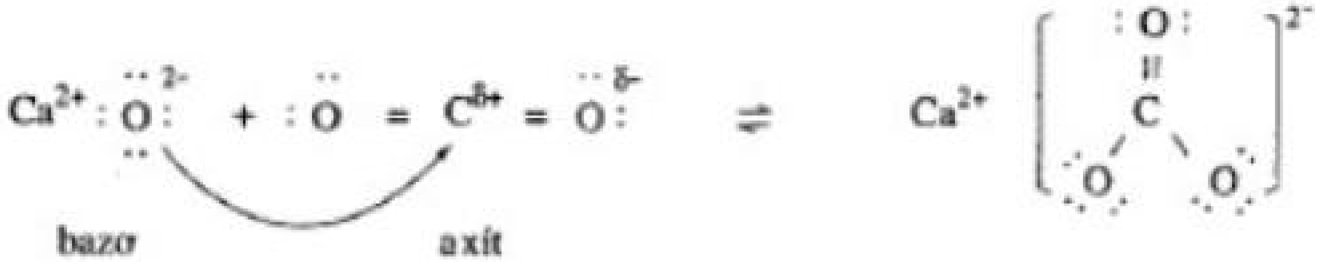
– Khi cặp electron của bazơ Lơuyts lại gần, đầu mang cực dương của liên kết đôi phân cực, một liên kết bị vỡ để tạo thành liên kết mới chẳng hạn *khi hoà tan SO_2 vào nước.*



axit bazơ

– *Oxit kim loại (bazơ) tác dụng với oxit phi kim (axit) tạo thành muối.*

$$O_2C + :OCa \rightarrow O_2C \leftarrow OCa \qquad (CaCO_3)$$



bazơ axit

5.3 Bazơ Lơuyts

5.3.1. Anion bazơ

Các anion đều có dư một hay nhiều cặp electron nên đều là những bazơ tiềm năng trong đó ion *hiđroxit là bazơ điển hình*. Nó dễ dàng liên kết với ion kim loại để tạo ra hiđroxit kim loại.

$$Zn^{2+} + 2(:OH^-) \rightarrow (HO \rightarrow Zn \leftarrow OH) \equiv Zn(OH)_2$$

axit bazơ

$Zn(OH)_2$ là một hiđroxit bazơ nhưng có tính lưỡng tính nên có thể xử sự như một axit :

$$Zn(OH)_{2(r)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}_{(aq)}$$

axit Lơuyts bazơ Lơuyts

hay $$Al(OH)_{3(r)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow [Al(OH)_4]^-_{(aq)}$$

axit bazơ

5.3.2. Bazơ Lơuyts là phân tử trung hoà

Các phân tử có chứa các cặp electron chưa liên kết như H_2O, NH_3, các oxit kim loại... đều là các bazơ Lơuyts như các ví dụ đã nêu trong phần axit.

Trong ví dụ sau ta thấy amoniac là bazơ Lơuyts mạnh hơn nước vì nó đẩy nước từ ion hiđrat khi thêm NH_3 vào dung dịch :

$$Ni(H_2O)^{2+}_{6(aq)} + 6NH_{3(aq)} \rightarrow Ni(NH_3)^{2+}_{6(aq)} + 6H_2O$$

axit Lơuyts bazơ Lơuyts

5.4. Những điểm chưa hoàn thiện của thuyết Lơuyts

Các phần trên ta đã nêu những thành tựu của thuyết Lơuyts so với thuyết Arêniuyts và Bronstet – Laury thì thuyết axit – bazơ của Lơuyts có tầm khái quát lớn hơn cả.

Kết quả quan trọng nhất của thuyết Lơuyts là dựa vào cơ chế electron, nghiên cứu tương tác axit – bazơ mà không có proton tham gia.

Tuy nhiên, thuyết Lơuyts còn những thiếu sót sau :

– *Thuyết Lơuyts quá rộng*

Cơ chế tạo thành liên kết cho – nhận do các cặp electron chưa liên kết với các obitan trống *không phải chỉ đặc trưng cho tương tác axit – bazơ mà còn đặc trưng cho các quá trình phức chất.*

Vì vậy, Lơuyts phải đề ra một số tiêu chuẩn thực nghiệm để hạn chế bớt số axit, bazơ. Tuy nhiên, trên thực tế không phải lúc nào cũng áp dụng được.

Thêm vào đó, thuyết axit – bazơ của Lơuyts không kể đến vai trò của dung môi và như vậy thì không thể coi là thoả đáng được.

– *Thuyết Lơuyts không có tính chất định lượng*, không xác định được độ mạnh tương đối của các axit – bazơ.

§6. NHẬN XÉT VỀ CÁC THUYẾT AXIT – BAZƠ

6.1. Các thuyết axit – bazơ khác

Ngoài các thuyết axit – bazơ trình bày trên, còn có các thuyết khác :

– Thuyết về các hệ dung môi của E.S. Frăngcơlanh (Franklin, Mỹ).

– Thuyết hoá học về axit – bazơ của Pơphâyphe (Pfeiffer) và Vecni (Werner) người Thuỵ Sĩ và Hanz (người Đức).

– Thuyết không proton của Uxanovich (Nga).

https://tieulun.hopto.org

– Thuyết axit – bazơ của Maliken (Mulliken) người Mĩ, nghiên cứu theo cơ học lượng tử.

– Thuyết axit – bazơ Idơmailốp (Nga) v.v...

Những thuyết này đều không có tính chất định lượng và không có nhiều ý nghĩa thực tiễn trong giảng dạy nên không trình bày trong tài liệu này.

6.2. Nhận xét về các thuyết axit – bazơ, ý nghĩa thực tiễn của các thuyết axit – bazơ hiện đại

Sau khi nghiên cứu những điểm chính của một số thuyết axit – bazơ, có hai vấn đề được đặt ra.

1. Lí thuyết nào là đúng nhất ?

2. Việc nghiên cứu lí thuyết axit – bazơ có tác dụng gì ?

6.2.1. Một số nhà hoá học cho rằng phải có một lí thuyết axit – bazơ duy nhất đúng đắn, giải thích được mọi hiện tượng hoá học.

Nhưng đa số các nhà hoá học khác, bao gồm cả những tác giả xây dựng nên nền hoá học hiện đại, thận trọng hơn, cố gắng tránh khuynh hướng cực đoan trên, coi mỗi lí thuyết như là một giai đoạn khác nhau trên con đường phát triển những quan niệm dùng để giải thích các dữ kiện thực nghiệm.

Có lẽ *lí thuyết đúng nhất là lí thuyết giải thích được các dữ kiện thực nghiệm một cách đơn giản nhất và thoả đáng nhất.*

Sự phát triển các lí thuyết axit – bazơ chuyển biến từ những quan niệm hạn hẹp đến những quan niệm tổng quát hơn.

– *Thuyết cổ điển* của Arêniuyts là cố gắng đầu tiên nghiên cứu phản ứng axit – bazơ ở cấp độ phân tử nên có nhiều hạn chế.

Nó chỉ áp dụng đối với các chất có chứa nguyên tử hiđro và nhóm hiđroxit trong cấu trúc và những chất này phân li ra ion trong nước.

Vì chỉ có một số ít chất đáp ứng được đòi hỏi này nên các phản ứng axit – bazơ của Areniuyts tương đối ít.

• *Thuyết Bronstet – Laury tổng quát hơn thuyết Arêniuyts, coi phản ứng axit – bazơ là quá trình cho – nhận proton*, loại trừ đòi hỏi phản ứng phải diễn ra trong nước.

Tuy thuyết Bronstet vẫn đòi hỏi axit phải có proton như thuyết Arêniuyts nhưng *quan niệm về bazơ rộng rãi hơn nhiều* : chỉ cần các bazơ có cặp electron chưa liên kết để cho axit ; ion OH^- chỉ là một trong nhiều chất đáp ứng đòi hỏi đó.

Hơn nữa, thuyết Bronstet coi phản ứng axit – bazơ là quá trình cạnh tranh giành proton của các cặp axit bazơ liên hợp và cân bằng axit – bazơ dựa trên độ mạnh tương đối của các cặp axit – bazơ.

• *Thuyết Lơuyts tổng quát hơn hai thuyết kia.* Tuy quan niệm về bazơ của Lơuyts – cũng như của Bronstet, đòi hỏi phải có cặp electron chưa liên kết để cho axit, tạo thành liên kết mới, nhưng *quan niệm về axit lại rộng rãi hơn nhiều* : nó bao gồm những chất có obitan trống để nhận các cặp electron của bazơ : đó là các phân tử trung hoà khuyết electron, các phân tử có liên kết đôi phân cực các ion kim loại và bản thân H^+.

Tuy nhiên, hàng ngũ các axit – bazơ của Lơuyts quá rộng, cơ chế electron tạo thành liên kết cho – nhận không chỉ đặc trưng cho phản ứng axit – bazơ ; hơn nữa, thuyết Lơuyts không có tính chất định lượng.

Như vậy, chưa có thuyết nào hoàn hảo.

Mỗi khi phải giải quyết những vấn đề thực nghiệm cụ thể, *cần vận dụng lí thuyết nào đơn giản nhất và thoả đáng nhất.*

Chẳng hạn, khi giải quyết các bài toán định lượng, mô hình axit – bazơ thích hợp hơn cả là mô hình của Bronstet – Laury ; khi đụng chạm đến các axit không có proton ta vận dụng thuyết Lơuyts v.v...

6.2.2. Đối với các nhà hoá học, thuyết axit – bazơ có lợi ở chỗ, trong nhiều trường hợp nó cho phép *dự đoán những chất nào sẽ tác dụng với nhau theo tương tác axit – bazơ.*

Phản ứng axit – bazơ có hàng loạt nét đặc trưng khiến cho nó có tầm quan trọng lớn và có ứng dụng rộng rãi : Các *phản ứng đó xảy ra nhanh chóng*, ngay cả ở nhiệt độ thấp, *không kèm theo phản ứng phụ, không đòi hỏi phải có xúc tác* và *thường xảy ra gần hoàn toàn*, cho sản phẩm của phản ứng với hiệu suất cao.

Rõ ràng là với những nét đặc trưng đó, trong nhiều trường hợp sẽ có ý nghĩa lớn.

Như phần trên đã trình bày, lí thuyết hiện đại về axit – bazơ có tính khái quát hơn thuyết axit – bazơ cổ điển chỉ giới hạn tương tác axit – bazơ trong dung môi là nước.

Do những nguyên nhân lịch sử, các nhà hoá học trước hết nghiên cứu những phản ứng diễn ra trong các dung dịch nước. Tuy vậy, nước không phải là dung môi vạn năng, thích hợp cho mọi trường hợp : một lượng rất lớn các chất không thể tồn tại trong môi trường nước.

Trong mấy chục năm nay, các quá trình diễn ra trong những dung dịch không phải nước có ứng dụng rộng rãi trong kĩ nghệ và trong công tác nghiên cứu khoa học, trong đó có nhiều quá trình axit – bazơ.

Từ vài chục năm nay, *trong các môi trường khác nhau* (không có nước) *người ta đã điều chế được một số lớn các hợp chất vô cơ mới* trong đó có nhiều chất rất độc đáo và

https://tieulun.hopto.org

không giống với những chất tồn tại trong dung dịch nước. Chẳng hạn các hợp chất của flo được ứng dụng rộng rãi trong kĩ thuật xử lí các nguyên tố đất hiếm, trong việc sản xuất vật liệu tổng hợp và các chế phẩm có hoạt tính sinh lí. Trong quá trình flo hoá, vấn đề cực kì khó khăn là chọn dung môi để tiến hành phản ứng vì flo phân huỷ đa số các chất trong đó có nước.

Vì vậy đã xuất hiện nhiều công trình nghiên cứu về phản ứng axit – bazơ trong hiđro florua (HF) khan và nhiều dung môi khác có chứa flo. Chẳng hạn khi hoà tan IF_5 trong HF lỏng xảy ra phản ứng :

$$IF_5 + HF \rightarrow H[IF_6]$$

Đây là một quá trình axit – bazơ, hoàn toàn tương tự với tương tác của một anhiđrit với nước mà mọi người đã biết rất rõ ràng :

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2[SO_4]$$

Axit $H[IF_6]$ là một phức chất (phức polihalogenua). Từ phức chất này điều chế ra các muối cần thiết.

• Một lĩnh vực khác *ứng dụng các phản ứng trong môi trường không phải nước là phân tích hoá học*. Ở đây người ta sử dụng rộng rãi các phương pháp chuẩn độ khan cho phép xác định nhanh chóng và chính xác thành phần những hỗn hợp khó phân tích theo phương pháp thông thường.

• Ta lấy thêm một số ví dụ : Nhiều sản phẩm của phản ứng axit – bazơ được ứng dụng rộng rãi. Chẳng hạn BF_3 là một chất xúc tác mạnh đối với nhiều phản ứng hữu cơ nhưng vì đó là chất khí nên khó bảo quản và chuyên chở. Vì vậy, BF_3 thường được sử dụng dưới dạng $F_3B \leftarrow O(C_2H_5)_2$ rắn. Sự tạo thành chất trên là trường hợp điển hình của tương tác axit – bazơ theo Louyts.

Qua một số ví dụ trên ta thấy trường hợp tổng hợp các chất mới và các quá trình hoá học xét theo lí thuyết axit – bazơ quan trọng biết chừng nào.

Phần II

PHẢN ỨNG AXIT – BAZƠ

§7. CÁC PHẢN ỨNG AXIT – BAZƠ

7.1. Chiều của phản ứng axit – bazơ

Chẳng hạn cho phản ứng :

$$CH_3COOH_{(aq)} + NH_{3(aq)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

Trong phần trên ta đã nêu : *Phản ứng axit – bazơ bao giờ cũng diễn ra theo chiều tạo thành axit yếu hơn và bazơ yếu hơn.*

Cụ thể ở đây phản ứng diễn ra theo chiều tạo thành axit amoni $\left(NH_4^+\right)$ là axit yếu hơn axit axetic (CH_3COOH) và bazơ axetat (CH_3COO^-) yếu hơn bazơ amoniac (NH_3).

Ta có thể dựa vào hằng số cân bằng của phản ứng để xác minh lại mệnh đề trên như sau.

Có thể coi phản ứng trên là tổ hợp của ba phản ứng :

1. Sự ion hoá axit : $CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$

$$K_a = 1,8 \times 10^{-5}$$

2. Sự ion hoá bazơ : $H_2O_{(l)} + NH_{3(aq)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$

$$K_b = 1,8 \times 10^{-5}$$

3. Sự kết hợp ion

H_3O^+ và ion OH^- : $H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(l)}$

$$K_3 = \frac{1}{K_n} = 1 \times 10^{14}$$

Phản ứng chung : $CH_3COOH_{(aq)} + NH_{3(aq)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$

$$K_{p.ư} = \frac{K_a.K_b}{K_n} = 3,2 \times 10^4$$

https://tieulun.hopto.org

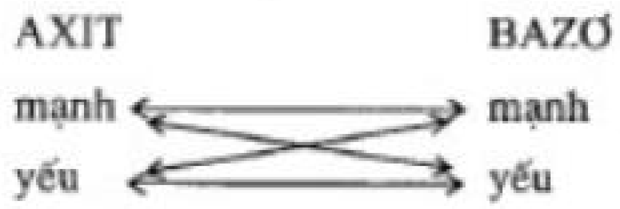
Ta đã biết rằng khi một phản ứng là tổ hợp của nhiều phản ứng riêng rẽ thì hằng số cân bằng của phản ứng tổ hợp ($K_{p.ư}$) bằng tích số hằng số cân bằng của tất cả các phản ứng riêng rẽ.

$$K_{p.ư} = K_a \times K_b \times K_3 = K_a \times K_b \times \frac{1}{K_n} = 3,2 \times 10^4$$

Ở đây hằng số cân bằng của phản ứng chung có giá trị rất lớn : $K_{p.ư} = 32000$. Sở dĩ như vậy là do : tuy cả axit và bazơ đều yếu nhưng các ion H_3O^+ và OH^- do chúng phân li ra đã kết hợp với nhau tạo thành nước và hằng số cân bằng cực lớn $K_{CB} = 10^{14}$.

Theo nguyên lí Lơ Satơliê do H_3O^+ và OH^- giảm nên phản ứng ion hoá của axit và của bazơ chuyển dịch về bên phải mạnh hơn rất nhiều so với khi axit và bazơ nằm riêng rẽ.

Trong dung dịch nước có thể xảy ra bốn kiểu phản ứng axit – bazơ.



Ta sẽ lần lượt xét bốn kiểu phản ứng đó.

7.2. Phản ứng giữa axit mạnh với bazơ mạnh

Như trên đã nêu, axit mạnh và bazơ mạnh phân li ~ 100% trong nước. Chẳng hạn khi cho axit clohiđric tác dụng với natri hiđroxit, ta có thể viết phương trình phản ứng :

$$H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

hay phương trình ion rút gọn :

$$H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$$

$$K_{p.ư} = \frac{1}{K_n} = \frac{1}{1,0 \times 10^{-14}} = 1,0 \times 10^{14}$$

Phương trình ion rút gọn đối với phản ứng giữa bất kì axit mạnh và bazơ mạnh nào cũng đơn giản là sự kết hợp giữa ion hiđroni và ion hiđroxit để tạo thành nước.

Với giá trị của hằng số cân bằng cực lớn ($1,0 \times 10^{14}$) nên thực tế coi như phản ứng tiến hành đến cùng. Như vậy, nếu trộn số mol axit HCl và NaOH bằng nhau, kết quả sẽ được dung dịch NaCl và nước. Vì các ion Na^+ và Cl^- được phát sinh từ 1 bazơ mạnh và 1 axit mạnh nên chúng là axit và bazơ rất yếu, hầu như không bị thuỷ phân nên tạo ra một dung dịch trung tính.

Vì lí do trên, phản ứng giữa axit mạnh và bazơ mạnh được gọi là phản ứng "trung hoà".

7.3. Phản ứng giữa axit yếu và bazơ mạnh

Chẳng hạn phản ứng giữa axit xianhiđric HCN và natri hiđroxit NaOH.

Phản ứng chung là tổ hợp của nhiều quá trình :

1. Sự ion hoá axit :

$$HCN_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + CN^-_{(aq)} \qquad K_a = 4 \times 10^{-10}$$

2. Sự kết hợp giữa H_3O^+ từ axit và OH^- từ bazơ NaOH phân li hoàn toàn

$$H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons 2H_2O \qquad K_2 = \frac{1}{K_n} = 1,0 \times 10^{14}$$

Phản ứng tổ hợp :

$$HCN_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)} + CN^-_{(aq)} \quad K_{p.ư} = K_a \times K_2 = K_a \times \frac{1}{K_n} = 4 \times 10^4 \quad (3)$$

Vì K có giá trị rất lớn (K = 40 000), phản ứng coi như diễn ra hoàn toàn. Giả dụ ta trộn cùng số mol axit và bazơ với nhau, ta được dung dịch natri xianua NaCN. Dung dịch có tính bazơ do sự thuỷ phân của ion xianua :

$$CN^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HCN_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \qquad K_b = 2,5 \times 10^{-5} \qquad (4)$$

Từ ví dụ trên ta rút ra hai kết luận quan trọng.

1 – Trộn cùng số mol axit yếu và bazơ mạnh, ta sẽ thu được một muối có anion là bazơ liên hợp của axit yếu : *dung dịch có tính bazơ*, pH phụ thuộc vào K_b đối với anion và nồng độ của nó.

2 – Phản ứng giữa axit yếu và bazơ mạnh là phản ứng nghịch của phản ứng thuỷ phân bazơ liên hợp của axit yếu.

$K_{p.ư}$ chỉ đơn giản bằng $\frac{1}{K_b}$ (phản ứng (3) là phản ứng nghịch của phản ứng (4)).

(Trong ví dụ trên $K_{p.ư} = \frac{1}{K_b} = \frac{1}{2,5 \times 10^{-5}} = 4 \times 10^4$).

7.4. Phản ứng giữa axit mạnh và bazơ yếu

Ví dụ phản ứng giữa axit clohiđric HCl và amoniac NH_3.

Ở trên coi axit HCl phân li 100% trong dung dịch và H_3O^+ tạo ra tác dụng với ion OH^- của bazơ yếu.

https://tieulun.hopto.org

1. Phản ứng ion hoá của bazơ

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)} \quad K_b = 1,8 \times 10^{-5}$$

2. Sự kết hợp giữa OH^- với H_3O^+ :

$$H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons 2H_2O \qquad K_2 = \frac{1}{K_n} = 1,0 \times 10^{14}$$

Phản ứng chung : $H_3O^+_{(aq)} + NH_{3(aq)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)} + NH^+_{4(aq)}$

$$K_{p.ứ} = K_b \times K_2 = \frac{K_b}{K_n} = 1,8 \times 10^9$$

Vì K có giá trị lớn, phản ứng coi như diễn ra hoàn toàn.

Sau phản ứng giữa số mol axit và số mol bazơ như nhau, dung dịch chứa muối amoni clorua NH_4Cl. Chỉ có ion NH_4^+ thuỷ phân cho dung dịch axit.

$$NH^+_{4(l)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + NH_{3(aq)} \qquad (6)$$

$$K_{a(NH_4^+)} = 5,6 \times 10^{-10}$$

Nói chung – *một axit mạnh và một bazơ yếu cho dung dịch có tính axit* nếu trộn cùng số mol axit và bazơ.

– Phản ứng giữa axit mạnh và bazơ yếu là phản ứng nghịch của phản ứng thuỷ phân của axit liên hợp của bazơ yếu (phản ứng 5) là phản ứng nghịch của phản ứng (6).

$$K_1 = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{5,6 \times 10^{-10}} = 1,8 \times 10^9$$

7.5. Phản ứng giữa axit yếu và bazơ yếu

Ví dụ :

$$HCOOH_{(aq)} + NH_{3(aq)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + HCOO^-_{(aq)}$$

Nếu trộn cùng số mol axit và bazơ ta sẽ thu được dung dịch muối amoni fomiat $NH_4[HCOO]$.

Ở đây cả ion NH_4^+ và ion $HCOO^-$ đều thuỷ phân :

$$NH^+_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + NH_{3(aq)}$$

$$K_a = 5,6 \times 10^{-10}$$

$$HCOO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HCOOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$K_b = 5,6 \times 10^{-11}$$

Ở đây $K_a > K_b$, có nghĩa là lượng H_3O^+ sinh ra trong dung dịch nhiều hơn OH^-, vậy dung dịch có tính axit.

Nói chung, khi một axit yếu tác dụng với một bazơ yếu (với số mol bằng nhau) sẽ tạo ra một muối. *pH của dung dịch phụ thuộc vào giá trị tương đối của axit liên hợp và bazơ liên hợp.*

BẢNG 6.5. ĐẶC ĐIỂM CỦA CÁC PHẢN ỨNG AXIT – BAZƠ

Kiểu phản ứng	Phương trình ion rút gọn	K	Các tiểu phân có mặt sau khi trộn cùng số mol (pH dd)
Axit mạnh – Bazơ mạnh HCl + NaOH	$H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons 2H_2O$	$1,0 \times 10^{14}$	Na^+, Cl^- (trung tính pH = 7)
Axit yếu – Bazơ mạnh HCOOH + NaOH	$HCOOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons HCOO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$	$1,8 \times 10^{10}$	Na^+, $HCOO^-$ (bazơ, pH > 7)
Axit mạnh – Bazơ yếu	$H_3O^+_{(aq)} + NH_{3(aq)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + H_2O_{(l)}$	$1,8 \times 10^9$	Cl^-, NH_4^+ (axit, pH < 7)

Tóm lại : Khi viết phản ứng axit – bazơ, cần chú ý xem các chất phản ứng là mạnh hay yếu.

Khi chất phản ứng này mạnh, chất kia yếu thì pH của dung dịch sau phản ứng (với số mol axit và bazơ bằng nhau) được quy định bởi thành phần liên hợp của axit yếu hay bazơ yếu.

Điều đó có nghĩa là hằng số cân bằng của phản ứng axit – bazơ là số nghịch đảo của K_a hoặc K_b (hằng số cân bằng đối với phản ứng ion hoá của axit liên hợp hay bazơ liên hợp).

Trường hợp phản ứng giữa axit yếu và bazơ yếu (không ghi trong bảng) pH của dung dịch phụ thuộc vào tương quan giữa K_a và K_b ($K_a > K_b \rightarrow pH < 7$) ; $K_a < K_b \rightarrow pH > 7$; $K_a = K_b \rightarrow pH = 7$).

– Ví dụ 1

Trộn 50 mL dung dịch NaOH với 50 mL dung dịch axit fomic HCOOH. Tính pH của dung dịch. Cho biết $K_{b(HCOO^-)} = 5,6 \times 10^{-11}$.

https://tieulun.hopto.org

Giải :

Phương trình ion rút gọn đối với phản ứng axit – bazơ trên

$$HCOOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)} + HCOO^-_{(aq)}$$

Nồng độ của các chất sau khi trộn :

- Nồng độ HCOOH = $\dfrac{0,050L \times 0,10M}{0,1\ L} = 0,050M$
- Nồng độ NaOH (tương tự như trên) = 0,050M.
- Sau phản ứng tạo thành NaHCOO với nồng độ [NaHCOO] = 0,050M.

Tính pH của dung dịch.

Ở đây xảy ra hiện tượng thuỷ phân của bazơ fomiat :

$$HCOO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HCOOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

Nồng độ trước khi $HCOO^-$ thuỷ phân (M)	0,050	0	0
Nồng độ khi cân bằng (M)	0,050 – x	x	x

$$K_b = \frac{[HCOOH][OH^-]}{[HCOO^-]} = 5,6 \times 10^{-11} = \frac{x^2}{0,050 - x}$$

Vì K_b nhỏ nên coi 0,050 – x ≈ 0,050 vậy :

$$x = [OH^-] = 1,7 \times 10^{-6}M$$

$$[H_3O^+] = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,7 \times 10^{-6}} = 5,9 \times 10^{-9}M \rightarrow pH = 8,23$$

Dung dịch có tính bazơ, đúng như kết quả nêu ở trên.

– Ví dụ 2

Người ta trộn 100 mL axit HCl 0,10M với 50mL dung dịch NH_3 0,20M. Tính pH của dung dịch. Cho biết $K_{a(NH_4^+)} = 5,6 \times 10^{-10}$.

Giải

Phương trình ion thu gọn đối với phản ứng HCl/NH_3

$$H_3O^+_{(aq)} + NH_{3(aq)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)} + NH^+_{4(aq)}$$

Sản phẩm của phản ứng, ion NH_4^+ là một axit yếu

pH của dung dịch phụ thuộc vào K_a của ion đó và nồng độ của nó

$$\left.\begin{array}{ll} 0,100L \times 0,10M & HCl = 0,010\ mol\ HCl \\ 0,050L \times 0,10M & NH_3 = 0,010\ mol\ NH_3 \end{array}\right\}\ \text{tạo ra } 0,010\ mol\ NH_4Cl$$

Muối NH_4Cl phân li hoàn toàn trong nước :

$$[NH_4^+] = [Cl^-] = \frac{0,010\ mol}{(100 + 50)mL} = \frac{0,010\ mol}{0,150\ L} = 0,067M$$

Ion NH_4^+ là một axit yếu, nó bị thuỷ phân :

$$NH^+_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + NH_3$$

Trước khi NH_4^+ bị thuỷ phân (M)	0,067M	0	0
Khi cân bằng	0,067 – x	x	x

$$K_a = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]} = 5,6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0,067 - x} \simeq \frac{x^2}{0,067}$$

$$x = [H_3O^+] = 6,1 \times 10^{-6}M \rightarrow pH = 5,21$$

Dung dịch có tính axit, phù hợp với quy luật chung.

7.6. Ý nghĩa thực tiễn của phản ứng axit – bazơ và phản ứng kết tủa

7.6.1. Ảnh hưởng của sự thuỷ phân đến độ tan của các muối khó tan trong nước

Khi hoà tan một muối vô cơ khi tan chứa anion của axit yếu (CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CH_3COO^-, CN^-, S^{2-} v.v...) xảy ra hai phản ứng : phản ứng phân li muối và phản ứng thuỷ phân của anion.

Ta lấy muối chì sunfua (PbS) làm ví dụ :

1. Sự hoà tan muối trong nước :

$$PbS_{(r)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} \qquad T_{PbS} = 8,4 \times 10^{-28}$$

2. Sự thuỷ phân ion sunfua :

$$S^{2-}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HS^-_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \qquad K_b = 0,077$$

Phản ứng chung : $PbS_{(r)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + HS^-_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$

$$K_{chung} = T \times K_b = 6,5 \times 10^{-29}$$

Phản ứng thứ nhất chỉ tạo ra nồng độ ion S^{2-} không đáng kể. Tuy nhiên, phản ứng thứ hai đã làm giảm mạnh S^{2-} (do thuỷ phân) với hằng số cân bằng lớn hơn rất nhiều.

https://tieulun.hopto.org

Theo nguyên lí Lơ Satoliê, cân bằng phản ứng (2) chuyển dịch mạnh về bên phải làm cho lượng PbS được hoà tan nhiều hơn.

Dựa vào hằng số cân bằng $K_{p.ứ}$ để tính thì nồng độ của ion $Pb^{2+} \approx 10^{-10}M$ tức là bằng 10 000 lần nồng độ của ion Pb^{2+} tính theo tích số tan mà không kể đến sự thuỷ phân.

7.6.2. Hoà tan các muối khó tan trong axit

Khi hoà tan các muối chứa anion là bazơ liên hợp của axit yếu như SO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CH_3COO^-, CO_3^{2-}, CN^-, S^{2-} v.v..., chúng bị thuỷ phân trong dung dịch nước :

$$X^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HX_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

Nếu cho một axit mạnh vào muối khó tan như ZnS hay $CaCO_3$ chẳng hạn thì ion OH^- sinh ra trong phản ứng thuỷ phân trên kết hợp với H_3O^+ của axit để tạo thành nước. Điều đó làm cho cân bằng thuỷ phân chuyển dịch mạnh về bên phải, axit yếu được tạo thành và muối được hoà tan nhiều hơn.

Ví dụ $CaCO_3$ bị hoà tan dễ dàng trong axit HCl và các phản ứng chủ yếu diễn ra như sau :

1. $CaCO_{3(r)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + CO^{2-}_{3(aq)}$ $\qquad K_1 = T = 3,8 \times 10^{-9}$

2. H_3O^+ (từ HCl) + $CO^{2-}_{3(aq)} \rightleftharpoons HCO^-_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$

$$K_2 = \frac{1}{K_{a_2}} \text{ đối với } H_2CO_3 = \frac{1}{4,8} \times 10^{-11}$$

3. H_3O^+ (từ HCl) + $HCO^-_{3(aq)} \rightleftharpoons H_2CO_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$

$$K_3 = \frac{1}{K_{a_1}} \text{ đối với } H_2CO_3 = \frac{1}{4,2} \times 10^{-7}$$

Phản ứng chung :

$$CaCO_{3(r)} + 2H_3O^+_{(aq)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + H_2CO_{3(aq)} + 2H_2O_{(l)}$$

$$K_{chung} = T \times \frac{1}{K_{a_2}} \times \frac{1}{K_{a_1}} = 1,9 \times 10^8$$

Bây giờ hằng số cân bằng của phản ứng (K_{chung}) hết sức lớn, phản ứng tiến hành đến cùng. Đặc biệt trong trường hợp các muối cacbonat, vì H_2CO_3 phân huỷ nhanh chóng thành khí CO_2 và nước.

$$H_2CO_{3(aq)} \rightleftharpoons CO_{2(k)} + H_2O_{(l)}$$

Khí CO_2 sủi bọt thoát ra khỏi dung dịch, cân bằng càng chuyển dịch mạnh về bên phải.

Nhiều muối sunfua kim loại và nhiều hiđroxit kim loại cũng tan trong axit mạnh. Ví dụ :

$$ZnS_{(r)} + 2H_3O^+_{(aq)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + H_2S_{(aq)} + 2H_2O_{(l)}$$

(trừ sunfua thuỷ ngân, đồng, cađmi...)

$$Mg(OH)_{2(r)} + 2H_3O^+_{(aq)} \rightleftharpoons Mg^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$$

Nói chung, *các muối vô cơ khó tan chứa anion của axit yếu dễ tan trong dung dịch axit mạnh.*

Ngược lại, nếu muối khó tan chứa anion là bazơ liên hợp của axit mạnh thì không tan trong dung dịch axit mạnh. Ví dụ :

$$AgCl_{(r)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \qquad T = 1,8 \times 10^{-10}$$

$$H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \rightleftharpoons HCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad K \ll 1$$

Sở dĩ AgCl không tan trong axit mạnh vì Cl^- là bazơ rất yếu nên không kết hợp được với H_3O^+ làm cho cân bằng của phản ứng hoà tan $AgCl_{(r)}$ chuyển dịch về bên phải.

Điều đó cũng đúng đối với các muối khó tan chứa anion Br^-, I^-, HSO_4^- v.v...

7.6.3. Điều chế các muối bằng phản ứng axit – bazơ và phản ứng kết tủa

Khi nghiên cứu các phần trên, ta biết rằng có thể điều chế muối bằng phản ứng axit – bazơ (kể cả axit mạnh/bazơ mạnh ; axit yếu/bazơ mạnh ; axit mạnh/bazơ yếu) bởi vì các phản ứng đó đều tạo ra nước : đó là axit liên hợp rất yếu của bazơ OH^- (trong cặp H_2O/OH^-) và là bazơ liên hợp rất yếu của axit H_3O^+ (trong cặp H_3O^+/H_2O).

Chẳng hạn ta muốn điều chế muối niken (II) nitrat, $Ni(NO_3)_2$ đi từ một muối dễ kiếm là $NiCl_2$.

Cả hai muối này đều dễ tan trong nước cho nên không thể đơn giản là cho ion nitrat vào dung dịch $NiCl_2$ để tạo ra $Ni(NO_3)_2$. Vì vậy trước hết ra phải chuyển $NiCl_2$ thành một chất khó tan bằng cách dùng anion là bazơ liên hợp của một axit yếu. Cách lựa chọn tốt nhất là ion cacbonat (từ Na_2CO_3).

$$NiCl_{2(aq)} + CO^{2-}_{3(aq)} \rightarrow NiCO_{3(r)} + 2Cl^-_{(aq)}$$

Niken cacbonat là chất khó tan, người ta lọc để tách khỏi dung dịch và rửa bằng nước cất để loại trừ chất bẩn. Sau đó thêm HNO_3, một axit mạnh vào $NiCO_3$ tinh khiết :

$$NiCO_{3(r)} + 2HNO_{3(aq)} \rightarrow Ni(NO_3)_{2(aq)} + CO_{2(k)} + H_2O_{(l)}$$

https://tieulun.hopto.org

Khi niken cacbonat rắn bị hoà tan hết, ta ngừng thêm axit nitric và bây giờ ta được dung dịch chỉ chứa niken (II) nitrat. Nếu cho dung dịch bay hơi tới khô, ta được muối niken hexahiđrat rắn $Ni(NO_3)_2.6H_2O$.

Ta có thể điều chế nhiều muối vô cơ bằng cách tương tự như trên. Nói chung, tốt nhất là xuất phát từ hiđroxit.

§8. HIỆU ỨNG ION CHUNG VÀ DUNG DỊCH ĐỆM

Đối với các phản ứng trong phòng thí nghiệm, trong các quá trình công nghệ cũng như trong cơ thể động, thực vật, nhiều khi cần phải giữ pH hầu như không đổi dù có phải thêm axit hay bazơ. Cơ thể chúng ta dùng một tổ hợp các chất gọi là *dung dịch đệm* để giữ cho pH ít thay đổi.

Sự vận hành của một dung dịch đệm phụ thuộc vào *hiệu ứng ion chung*, một trường hợp riêng của nguyên lí Lơ Satơliê.

8.1. Hiệu ứng ion chung

Trong chương 5 "Phản ứng kết tủa" ta đã đề cập đến thuật ngữ "hiệu ứng ion chung" để chỉ tính chất của một dung dịch trong đó cùng một ion được sinh ra bởi hai chất khác nhau. Nhiều kiểu dung dịch có tính chất này nhưng có hai kiểu thường gặp nhất là :

1. Dung dịch của một axit yếu *cộng* với muối ion tan của axit yếu.

2. Dung dịch của một bazơ yếu *cộng* với muối ion tan của bazơ yếu.

8.1.1. Axit yếu cộng với muối của axit yếu

Ví dụ : Một dung dịch chứa axit axetic CH_3COOH và muối natri axetat $NaCH_3COO$:

$$NaCH_3COO \xrightarrow[100\%]{H_2O} Na^+ + \boxed{CH_3COO^-} \quad \text{(phân li hoàn toàn)}$$

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \boxed{CH_3COO^-} \quad \text{(thuận nghịch)}$$

Cả axit axetic CH_3COOH và muối natri axetat $NaCH_3COO$ đều là nguồn cho ion axetat CH_3COO^-. Sự phân li hoàn toàn $NaCH_3COO$ cung cấp một lượng lớn ion axetat CH_3COO^-. Chính ion axetat này sẽ làm cân bằng dịch chuyển mạnh về phía trái do kết hợp với H_3O^+ để tạo ra CH_3COOH là chất điện li yếu và nước. Kết quả là làm giảm mạnh nồng độ $[H_3O^+]$ trong dung dịch.

Dung dịch chứa axit yếu và muối của axit yếu bao giờ cũng kém axit hơn dung dịch chỉ chứa một mình axit với cùng nồng độ.

Bảng dưới đây cho thấy ảnh hưởng của sự thêm ion axetat đến sự phân li của axit axetic.

BẢNG 6.6.

$[CH_3COOH]$	$[CH_3COO^-]$thêm vào	% phân li*	pH
0,10 M	0,00	1,3	2,89
0,10 M	0,050 M	0,036	4,44
0,10 M	0,10 M	0,018	4,47
0,10 M	0,15 M	0,012	4,92
0,10 M	0,20 M	0,009	5,05

* $\text{\%phân li} = \dfrac{[CH_3COOH]_{\text{phân li}}}{[CH_3COOH]_{\text{ban đầu}}} \times 100\%$

• *Cách tính pH của dung dịch chứa axit yếu và muối của axit yếu*

(đơn axit yếu và muối).

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \rightarrow [H_3O^+] = \frac{[HA]}{[A^-]} \times K_a$$

HA và A^- là cặp axit – bazơ liên hợp.

Vì muối MA coi như phân li hoàn toàn nên :

• $[A^-]$ trong dung dịch coi như nồng độ của muối $[A^-]$ = [muối]

• [HA] = [axit] là nồng độ của axit yếu không phân li (coi như nồng độ chung của axit).

$$[H_3O^+] = \frac{[\text{axit}]}{[\text{muối}]} \times K_a$$

Cần chú ý rằng biến số chính quy định $[H_3O^+]$ là *tỉ số* nồng độ axit với muối.

$$\log[H_3O^+] = \log\frac{[\text{axit}]}{[\text{muối}]} + \log K_a$$

nhân với –1 :

$$-\log[H_3O^+] = -\log\frac{[\text{axit}]}{[\text{muối}]} - \log K_a$$

$$\boxed{pH = pK_a + \log\frac{[\text{muối}]}{[\text{axit}]}}$$

trong đó :
$pK_a = -\log K_a$ (axit/muối)

https://tieulun.hopto.org

Phương trình trên được gọi là phương trình Henderson – Hasselbalch. Một cách tổng quát, có thể viết :

$$pH = pK_a + \log\frac{[\text{bazơ liên hợp}]}{[\text{axit}]}$$

– *Ví dụ*

a) Xác định pH của dung dịch chứa 0,25 M axit axetic.

b) Xác định pH của dung dịch sau khi thêm muối axetat natri để dung dịch có nồng độ 0,10 M $NaCH_3COO$.

Giải

a) *pH của dung dịch axit axetic 0,25M*

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

Ban đầu	0,25M	0	0
Khi cân bằng	(0,25 – x)M	x M	x M

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1{,}8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0{,}25 - x}$$

Vì K_a nhỏ, coi $0{,}25 - x \approx 0{,}25$

Giải ra thì được $x = [H_3O^+] = 2{,}1 \times 10^{-3}M$

$$pH = -\log[H_3O^+] = 2{,}67$$

b) *Hiệu ứng khi thêm ion chung*

$NaCH_3COO$ tan nhiều trong nước và phân li hoàn toàn :

$$NaCH_3COO_{(aq)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

0,1M   0,1M

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

(0,25 – y)M   y M   y M

Tổng số

$$[CH_3COO^-] = 0{,}10 + y$$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{(0{,}10 + y)(y)}{(0{,}25 - y)} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Vì K_a nhỏ, coi $0{,}25 - y \simeq 0{,}25$ và $0{,}10 + y \approx 0{,}10$

$$y = [H_3O^+] = 4{,}5 \times 10^{-5} \rightarrow pH = 4{,}35$$

Sau khi thêm ion chung axetat theo nguyên lí Lơ Satơliê cân bằng phân li axit dịch chuyển về bên trái do H_3O^+ kết hợp với CH_3COO^- để tạo thành CH_3COOH, chất điện li yếu và nước. $[H_3O^+]$ giảm, môi trường axit bị giảm (pH từ 2,67 tăng lên 4,35).

Chú ý :

Ta có thể tính trực tiếp pH của dung dịch CH_3COOH 0,25M + $NaCH_3COO$ 0,1M, theo phương trình Henderson – Hasselbalch :

$$pH = pK_a + \log\frac{[\text{muối}]}{[\text{axit}]}$$

[muối $NaCH_3COO$] = 0,1M ; $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$

[axit CH_3COOH] ≈ 0,25M

$$pH = 4{,}75 + \log 0{,}4 = 4{,}35$$

pH = 4,35 đúng như kết quả câu b) trong bài toán trên.

8.1.2. Bazơ yếu cộng với muối của bazơ yếu

Ví dụ dung dịch bazơ yếu NH_3 và muối amoni clorua NH_4Cl.

$$NH_4Cl \xrightarrow{H_2O} NH_4^+ + Cl^- \quad \text{(diễn ra hoàn toàn)}$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \quad \text{(thuận nghịch)}$$

Cả muối NH_4Cl cả NH_3 đều sinh ra NH_4^+. Sự phân li hoàn toàn NH_4Cl cung cấp một nồng độ lớn ion $[NH_4^+]$. Do ion NH_4^+ kết hợp với ion OH^- để tạo thành NH_3 điện li yếu và nước làm cân bằng dịch chuyển mạnh về phía trái, do đó nồng độ OH^- giảm nhiều.

Dung dịch chứa bazơ yếu và muối của bazơ yếu bao giờ cũng có tính bazơ yếu hơn dung dịch chỉ chứa một mình bazơ đó với cùng nồng độ.

• *Cách tính pH của dung dịch bazơ yếu và muối của bazơ yếu*

Phương trình ion hoá một bazơ yếu (đơn bazơ)

$$\text{bazơ} + H_2O \rightleftharpoons (\text{bazơ})H^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[(\text{bazơ})H^+][OH^-]}{[\text{bazơ}]} \rightarrow [OH^-] = \frac{[\text{bazơ}]}{[(\text{bazơ})H^+]} \times K_b$$

Lấy log cả hai vế của phương trình

$$\log[OH^-] = \log\frac{[\text{bazơ}]}{[(\text{bazơ})H^+]} + \log K_b$$

https://tieulun.hopto.org

Đối với muối bazơ yếu chứa anion hoá trị 1 thì $[(\text{bazơ})H^+] = [\text{muối}]$ nhân với (–1) ta sẽ được phương trình Henderson – Hasselbalch đối với bazơ yếu và muối của bazơ yếu.

$$\boxed{pOH = pK_b + \lg\frac{[\text{muối}]}{[\text{bazơ}]}}$$ trong đó $pK_b = -\lg K_b$ (bazơ/ muối đệm)

Dạng tổng quát có thể viết

$$\boxed{pOH = pK_b + \lg\frac{[\text{axit liên hợp}]}{[\text{bazơ}]}}$$

Đối với những muối như $(NH_4)_2SO_4$ chứa anion hoá trị hai thì $[(\text{bazơ})H^+] = 2\,[\text{muối}]$.

Ví dụ : Tính pH của dung dịch chứa 0,20M amoniac (NH_3) và 0,10M muối amoni clorua (NH_4Cl).

Giải

NH_4Cl	$\rightarrow$	NH_4^+	+	Cl^-
0,10M		0,10M		0,10M
$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons$		NH_4^+	+	OH^-
(0,20 – x)		xM		xM

$\rightarrow$ Tổng $\left[NH_4^+\right] = (0,10 + x)\,M$

Hằng số cân bằng đối với dung dịch NH_3

$$K_b = \frac{\left[NH_4^+\right]\left[OH^-\right]}{[NH_3]} = 1,8\times10^{-5} = \frac{(0,10 + x)(x)}{(0,20 - x)}$$

Vì K_b nhỏ, ta coi $(0,10 + x) \approx 0,10$ và $(0,20 - x) \simeq 0,20$

$$\frac{0,10x}{0,20} = 1,8\times10^{-5} \rightarrow x = 3,6\times10^{-5}$$

$$x = \left[OH^-\right] = 3,6\times10^{-5}M \rightarrow pOH = 4,44 \rightarrow pH = 9,56$$

Chú ý : Nếu tính trực tiếp theo phương trình Henderson – Hasselbalch, ta có :

$$pOH = pK_b + \lg\frac{[\text{muối}]}{[\text{bazơ}]}$$

$[\text{muối}] = [NH_4Cl] = 0,10\ M$ $\qquad K_b = 1,8\times10^{-5}$

$[\text{bazơ}] = [NH_{3(aq)}] = 0,20\ M$

$pOH = 4,75 + \log 0,5 = 4,44$

$pH + pOH = 14 \rightarrow pH = 9,56$

Ta được kết quả như trên.

8.1.3. Biểu thức chung đối với các dung dịch đệm

• *Dung dịch axit yếu là muối của axit yếu* (hay axit yếu và bazơ liên hợp).

$$\boxed{\left[H_3O^+\right] = \frac{[\text{axit}]_{cb}}{[\text{bazơ liên hợp}]_{cb}}\times K_a \simeq \frac{[\text{axit}]_o}{[\text{bazơ liên hợp}]_o}}$$

$[\ ]_{cb}$ = kí hiệu nồng độ lúc cân bằng.

$[\ ]_o$ = kí hiệu nồng độ lúc ban đầu.

Dung dịch bazơ yếu và muối của bazơ yếu (hay bazơ yếu và axit liên hợp)

$$\boxed{\left[OH^-\right] = \frac{[\text{bazơ}]_{cb}}{[\text{axit liên hợp}]_{cb}}\times K_b \simeq \frac{[\text{bazơ}]_o}{[\text{axit liên hợp}]_o}}$$

Các phương trình trên rất có lợi để tính pH của dung dịch đệm và pha chế dung dịch đệm.

8.2. Tác dụng đệm

Như đã nói ở trên, dung dịch đệm là dung dịch có khả năng cản trở sự thay đổi pH khi thêm vào dung dịch một lượng nhỏ axit hoặc bazơ mạnh.

Nói chung, một dung dịch đệm đòi hỏi phải có hai thành phần (gọi là thành phần đệm) :

– Một thành phần axit tác dụng được với ion OH^- thêm vào.

– Một thành phần bazơ tác dụng được với ion H_3O^+ thêm vào.

Hơn nữa thành phần axit và thành phần bazơ không tác dụng được với nhau.

Như vậy, dung dịch đệm thường gặp được điều chế từ một cặp axit – bazơ :

– Một axit yếu và bazơ liên hợp (ví dụ CH_3COOH/CH_3COO^-).

– Một bazơ yếu và axit liên hợp (ví dụ NH_3/NH_4Cl).

https://tieulun.hopto.org

Sau đây là bảng liệt kê một số hệ đệm thường dùng trong phòng thí nghiệm :

Axit yếu	Bazơ liên hợp	K_a axit	Dùng cho khoảng pH
Axit axetic CH_3COOH	Axetat CH_3COO^-	$1,8 \times 10^{-5}$	3,7 – 5,8
Đihiđro photphat $H_2PO_4^-$	Hiđro photphat HPO_4^{2-}	$6,2 \times 10^{-8}$	6,2 – 8,2
Hiđro photphat HPO_4^{2-}	Photphat PO_4^{3-}	$3,6 \times 10^{-13}$	11,3 – 13,3

Dung dịch đệm cản trở sự thay đổi pH khi thêm H_3O^+ hoặc OH^- như thế nào ?

Khi thêm một lượng nhỏ ion H_3O^+ hay OH^- vào dung dịch đệm, một lượng nhỏ thành phần đệm này sẽ chuyển thành thành phần đệm kia làm biến đổi nồng độ *tương đối* của các thành phần đệm.

Khi lượng ion H_3O^+ hoặc ion OH^- thêm vào *nhỏ hơn* lượng HA và A^- có sẵn trong dung dịch, chúng chỉ làm thay đổi pH rất ít bởi vì H_3O^+ bị A^- trung hoà còn OH^- bị HA trung hoà.

Ví dụ : Ta xem điều gì sẽ xảy ra với dung dịch chứa $[CH_3COOH]$ và $[CH_3COO^-]$ với nồng độ cao khi ta thêm vào một lượng nhỏ axit hoặc bazơ.

Phương trình phân li của HA :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \rightarrow [H_3O^+] = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \times K_a = K_a \times \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Chú ý rằng : Vì K_a là hằng số, *nồng độ $[H_3O^+]$ của dung dịch phụ thuộc trực tiếp vào tỉ số nồng độ các thành phần đệm.*

- Nếu tỉ số $\frac{[HA]}{[A^-]}$ tăng thì $[H_3O^+]$ tăng.
- Nếu tỉ số $\frac{[HA]}{[A^-]}$ giảm thì $[H_3O^+]$ giảm.

Khi ta thêm một lượng nhỏ axit mạnh, lượng H_3O^+ thêm vào tác dụng với một lượng ion axetat *tương ứng* trong dung dịch để tạo ra nhiều axit axetic hơn :

$$H_3O^+_{(aq)} \text{ thêm vào} + CH_3COO^-_{(aq)} \rightarrow CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)}.$$

Kết quả là $[CH_3COO^-]$ giảm, $[CH_3COOH]$ tăng làm tăng tỉ số thành phần đệm. Nồng độ $[H_3O^+]$ cũng tăng nhưng rất ít.

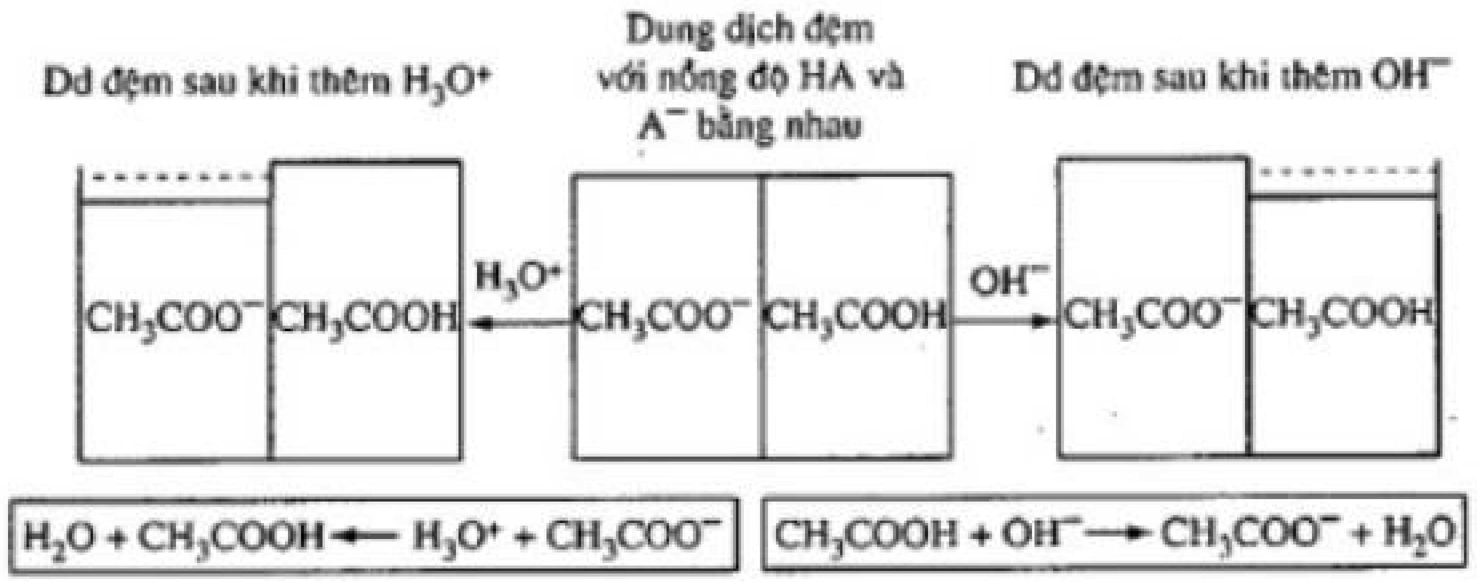
Khi ta thêm vào một lượng nhỏ bazơ mạnh sẽ xảy ra kết quả ngược lại : Lượng OH^- thêm vào được tác dụng với một lượng axit axetic CH_3COOH *tương ứng* trong dung dịch, tạo ra nhiều ion axetat CH_3COO^- hơn.

$$CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \text{ thêm vào} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}.$$

Tỉ số thành phần đệm giảm làm giảm $[H_3O^+]$, nhưng sự thay đổi này cũng rất nhỏ.

Như vậy, các thành phần đệm trung hoà hầu hết H_3O^+ hay OH^- thêm vào.

Tóm lại, khi lượng H_3O^+ hay OH^- thêm vào tương đối nhỏ so với lượng axit và bazơ liên hợp trong thành phần đệm thì sự biến đổi từ thành phần nọ sang thành phần kia gây ra sự biến đổi tỉ số thành phần đệm và *kết quả là gây ra sự biến đổi nhẹ nồng độ H_3O^+ và pH.*



Hình 6.1. Dung dịch đệm gồm axit axetic CH_3COOH và ion axetat CH_3COO^-

- Khi thêm một lượng nhỏ H_3O^+ (trái), một lượng tương đương CH_3COO^- sẽ kết hợp với nó làm tăng nhẹ CH_3COOH.
- Cũng tương tự như vậy, khi thêm một lượng nhỏ OH^- (phải), một lượng tương đương CH_3COOH sẽ kết hợp với nó làm tăng nhẹ CH_3COO^-.

Trong cả hai trường hợp, sự thay đổi tương đối thành phần đệm không lớn, do đó tỉ số thành phần đệm thay đổi ít nên pH của dung dịch cũng ít thay đổi.

Ví dụ : Tính pH của :

a) Dung dịch đệm được pha chế từ CH_3COOH 0,50M và $NaCH_3COO$ 0,50M (tính theo phương trình Henderson – Hasselbalch)

https://tieulun.hopto.org

b) Sau khi thêm 0,020 mol NaOH rắn vào 1,0 L dung dịch đệm trong câu a).

c) Sau khi thêm 0,020 mol HCl vào 1,0 L dung dịch đệm trong câu a).

$$K_{a(CH_3COOH)} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Giải :

a) *Tính pH của dung dịch đệm*

Phương trình Henderson – Hasselbalch cho phép tính trực tiếp pH của dung dịch đệm CH_3COOH/CH_3COO^-.

$$pH = pK_a + \lg\left(\frac{[bazơ]}{[axit]}\right) = pK_a + \lg\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right)$$

$$= -\lg\left(1,8 \times 10^{-5}\right) + \lg\left(\frac{0,50}{0,50}\right)$$

$$= 4,74 + \lg 1$$

pH của dung dịch đệm bằng 4,74.

b) *Tính pH của dung dịch sau khi thêm 0,020 mol NaOH* rắn vào 1L dung dịch đệm trong a).

$$\left[OH^-\right]_{\text{thêm vào}} = \frac{0,020\text{mol } OH^-}{1L \text{ dd}} = 0,020M\,OH^-$$

Nồng độ (M)	$CH_3COOH_{(aq)}$ +	$OH^-_{(aq)}$ →	$CH_3COO^-_{(aq)}$ +	$H_2O_{(l)}$
Trước khi thêm	0,50	–	0,50	–
Thêm	–	0,020	–	–
Sau khi thêm	0,48	0	0,52	–

Phản ứng phân li axit CH_3COOH với nồng độ ban đầu mới.

Nồng độ M	$CH_3COOH_{(aq)}$ +	$H_2O_{(l)}$ ⇌	CH_3COO^- +	H_3O^+
Ban đầu	0,48	–	0,52	–
Thay đổi	–x		+x	+x
Khi cân bằng	0,48 – x		0,52 + x	x

Vì K_a nhỏ coi $0,48M - x \simeq 0,48M$; $0,52M + x \simeq 0,52M$.

$$\left[H_3O^+\right] = K_a \times \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \left(1,8 \times 10^{-5}\right) \times \frac{0,48}{0,52} = 1,7 \times 10^{-5} M$$

$$pH = -\lg\left[H_3O^+\right] = -\log\left(1,7 \times 10^{-5}\right) = 4,77$$

Khi thêm bazơ mạnh, nồng độ của thành phần đệm bazơ tăng lên, do sự hao hụt thành phần đệm axit.

Đặc biệt cần chú ý rằng *pH chỉ tăng rất nhẹ* từ 4,74 lên 4,77.

c) *Tính pH của dung dịch sau khi thêm 0,020 mol HCl* vào 1L dung dịch đệm

$$\left[H_3O^+\right]_{\text{thêm}} = \frac{0,020\text{mol } H_3O^+}{1,0L \text{ dd}} = 0,020M\ H_3O^+$$

Khi thêm H_3O^+ vào dung dịch sẽ xảy ra phản ứng :

Nồng độ (M)	$CH_3COO^-_{(aq)}$ +	$H_3O^+_{(aq)}$ →	$CH_3COOH_{(aq)}$ +	$H_2O_{(l)}$
Trước khi thêm	0,50	–	0,50	–
Thêm	–	0,020	–	–
Sau khi thêm	0,48	0	0,52	–

Phản ứng phân li axit CH_3COOH với nồng độ ban đầu mới.

Nồng độ M	$CH_3COOH_{(aq)}$ +	$H_2O_{(l)}$ ⇌	$CH_3COO^-_{(aq)}$ +	$H_3O^+_{(aq)}$
Ban đầu	0,52	–	0,48	–
Thay đổi	–x		+x	+x
Cân bằng	0,52 – x		0,48 + x	x
Coi	0,52 – x ≃ 0,52		0,48 + x ≃ 0,48	

$$x = \left[H_3O^+\right] = K_a \times \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \left(1,8 \times 10^{-5}\right) \times \frac{0,52}{0,48}$$

$$\left[H_3O^+\right] = 2,0 \times 10^{-5} M \rightarrow pH = 4,70$$

Sự thêm axit mạnh làm tăng nồng độ của thành phần đệm axit do sự hao hụt thành phần đệm bazơ và *pH chỉ giảm rất ít* từ 4,74 đến 4,70.

8.3. Khả năng đệm và phạm vi đệm

8.3.1 Khả năng đệm

Ta biết rằng các dung dịch đệm cản trở sự thay đổi pH chừng nào mà nồng độ của các thành phần đệm còn lớn so với lượng axit hay bazơ mạnh thêm vào.

Khả năng đệm phụ thuộc vào nồng độ của các thành phần đệm và là thước đo khả năng chống lại sự thay đổi pH.

https://tieulun.hopto.org

Các thành phần của dung dịch đệm càng đậm đặc, khả năng đệm của dung dịch càng lớn. Nói khác đi, để có cùng sự thay đổi pH, cần phải thêm vào dung dịch đệm đậm đặc nhiều H_3O^+ hay OH^- hơn là vào dung dịch đệm loãng.

Một dung dịch đệm có khả năng đệm cao nhất khi nồng độ của các thành phần đệm bằng nhau tức là $[A^-]/[HA] = 1$.

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) = pK_a + \log 1 = pK_a + 0 = pK_a$$

Kết quả là : *Đối với một nồng độ cho trước, dung dịch đệm có pH bằng hoặc gần bằng pK_a của thành phần axit có khả năng đệm cao nhất.*

8.3.2. Phạm vi đệm

Phạm vi đệm là khoảng pH trong đó tác dụng đệm có hiệu quả.

Tỉ số nồng độ các thành phần đệm càng xa 1 thì tác dụng đệm càng kém.

Trên thực tế người ta thấy rằng, nếu tỉ số $\frac{[A^-]}{[HA]}$ lớn hơn 10 hoặc nhỏ hơn 0,1 nghĩa là nếu thành phần này đậm đặc hơn thành phần kia 10 lần thì tác dụng đệm kém đi.

Vì log 10 = +1 và log 0,1 = −1, ta thấy rằng các dung dịch đệm có tác dụng trong phạm vi ± 1 đơn vị pH.

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{10}{1}\right) = pK_a + 1$$

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{1}{10}\right) = pK_a - 1$$

8.4. Pha chế dung dịch đệm

Có hai đòi hỏi hiển nhiên đối với một dung dịch đệm :

• Nó phải có khả năng khống chế được pH sau khi thêm vào một lượng vừa phải axit hoặc bazơ.

Điều đó có nghĩa là nó phải chứa nồng độ đủ lớn các thành phần đệm. Chẳng hạn trong dung dịch đệm CH_3COOH/CH_3COO^-, người ta thường dùng dung dịch từ 0,10M đến 1,0M CH_3COOH.

• Đòi hỏi thứ hai quan trọng hơn là cần dung dịch đệm để giữ pH ở một giá trị cho trước.

Muốn pha chế một dung dịch đệm, cần tiến hành các bước sau :

1. *Chọn cặp axit – bazơ liên hợp*

Việc chọn cặp axit – bazơ liên hợp chủ yếu phụ thuộc vào giá trị pH mong muốn. Cần nhớ rằng dung dịch đệm có hiệu quả nhất khi tỉ số nồng độ các thành phần đệm được chọn là 1, khi đó pH = pK_a của axit.

$$[H_3O^+] = \frac{[\text{axit}]_o}{[\text{bazơ liên hợp}]_o} \times K_a;\ \frac{[\text{axit}]}{[\text{bazơ liên hợp}]_o} = 1 \rightarrow [H_3O^+] = K_a$$

Chẳng hạn, ta cần một dung dịch đệm có pH = 3,90 ; pK_a của thành phần axit phải càng gần với 3,90 càng tốt hay $K_a = 10^{-3,90} \simeq 1,3 \times 10^{-4}$.

Tra bảng hằng số phân li axit ta thấy axit fomic HCOOH có $K_a = 1,8 \times 10^{-4} \rightarrow$ pK = 3,74.

Như vậy thành phần đệm sẽ là axit fomic HCOOH và ion muối fomat $HCOO^-$ cung cấp bởi một muối fomat tan như natri fomat.

2. *Tính tỉ số thành phần đệm*

Sau khi đã chọn được cặp axit – bazơ liên hợp, cần tính tỉ số nồng độ các thành phần đệm để đạt được pH mong muốn.

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]} \text{ hay } 3,90 = 3,74 + \log\left(\frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]}\right)$$

$$\log\frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} = 3,90 - 3,74 = 0,16 \rightarrow \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} = 10^{0,16} = 1,4$$

Như vậy, cứ 1,0 mol axit fomic HCOOH trong một thể tích dung dịch đã cho, cần 1,4 mol muối natri fomat (NaCOOH).

3. *Xác định nồng độ dung dịch đệm*

Cần nhớ rằng, nồng độ các thành phần đệm càng cao, khả năng đệm càng lớn.

Trong hầu hết các phòng thí nghiệm, nồng độ thích hợp khoảng 0,50M nhưng còn phụ thuộc vào kho hoá chất dự trữ sẵn có.

Chẳng hạn, trong phòng thí nghiệm ta có một lượng lớn axit fomic 0,4M thì ta hãy dùng nồng độ 0,4M (vẫn nằm trong khoảng từ 0,1M đến 1, 0M như đã nói ở phần đầu mục 8.4).

https://tieulun.hopto.org

Nếu cần pha 1,0 L dung dịch đệm :

– Số mol HCOOH = 1,0 L × $\frac{0,40 \text{ mol HCOOH}}{1,0 \text{ L dd}}$ = 0,40 mol.

– Số mol HCOONa = 0,40 mol HCOOH × $\frac{1,4 \text{ mol HCOONa}}{1,0 \text{ mol HCOOH}}$ = 0,56 mol.

– Khối lượng (g) muối HCOONa = 0,56 mol HCOONa × $\frac{68,01 \text{ g HCOONa}}{1 \text{ mol HCOONa}}$.

= 38 g.

4. *Trộn dung dịch và điều chỉnh pH*

Dung dịch được điều chế bằng cách hoà tan 38 g tinh thể natri fomat vào dung dịch HCOOH 0,40M cho tới thể tích chung là 1,0 L.

Do tính chất của dung dịch không lí tưởng và nhiều hiện tượng ion dung dịch đệm pha theo cách trên có thể sai lệch mấy phần trăm đơn vị pH. Do đó, sau khi pha dung dịch, *cần điều chỉnh* để có pH mong muốn bằng cách thêm vào dung dịch mấy giọt axit mạnh hoặc bazơ mạnh và theo dõi dung dịch bằng máy đo pH.

Ví dụ :

Cần pha chế một dung dịch đệm để giữ pH ở 4,30. Danh mục các axit (và bazơ liên hợp) có thể dùng là :

Axit	*Bazơ liên hợp*	K_a
HSO_4^-	SO_4^{2-}	$1,2 \times 10^{-2}$
CH_3COOH	CH_3COO^-	$1,8 \times 10^{-5}$
HCN	CN^-	$4,0 \times 10^{-10}$

Cần chọn tổ hợp axit / bazơ nào? Tỉ số nồng độ các thành phần của dung dịch đệm?

Giải :

pH mong muốn là 4,30 vậy :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-4,30} = 5 \times 10^{-5} M$$

Việc chọn axit ở đây là axit axetic có K_a gần với nồng độ $[H_3O^+]$.

Chỉ cần xác định tỉ số CH_3COOH/CH_3COO^- để có nồng độ H_3O^+ chính xác.

$$[H_3O^+] = 5,0 \times 10^{-5} = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}(1,8 \times 10^{-5})$$

Muốn thoả mãn hệ thức trên. Cần tỉ số :

$$\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{5,0 \times 10^{-5}}{1,8 \times 10^{-5}} = \frac{2,8}{1}$$

Như vậy cần 0,28 mol CH_3COOH và 0,10 mol $NaCH_3COO$ pha vào nước cho tới 1L dung dịch.

Đó là dung dịch đệm có khả năng khống chế pH ở 4,30.

Chú ý :

1) Lượng axit trên không nhất thiết là 0,28 mol và lượng bazơ là 0,10 mol mà có thể là 1,4 mol axit và 0,50 mol bazơ v.v... miễn là đảm bảo tỉ số $\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{2,8}{1}$.

2) Vì *cả hai thành phần đệm đều hoà tan trong cùng dung dịch* nên nồng độ của nó phụ thuộc vào cùng thể tích dung dịch.

$$\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = \frac{2,8 \text{ mol/L}}{1,0 \text{ mol/L}} = \frac{2,8 \text{ mol}}{1,0 \text{ mol}}$$

• Thể tích của dung dịch dù thay đổi thì tỉ số mol của axit và bazơ liên hợp vẫn giữ nguyên.

Vì vậy các dung dịch đệm bán trên thị trường đều là những dung dịch đậm đặc. Khi dùng người ta lấy một lượng nhỏ rồi pha loãng bằng nước cất cho tới thể tích thích hợp.

§9. CHUẨN ĐỘ AXIT – BAZƠ

Trong bất kì một phép *chuẩn độ* nào người ta đều dùng một dung dịch đã biết nồng độ để xác định nồng độ (chưa biết) của một dung dịch khác qua một phản ứng kiểm chứng.

Trong phép chuẩn độ axit – bazơ, người ta dùng một dung dịch bazơ *chuẩn* đã biết nồng độ để xác định nồng độ (chưa biết) của một dung dịch axit hoặc ngược lại.

9.1. Cách chuẩn độ axit – bazơ

Trong phòng thí nghiệm, người ta cho một dung dịch axit đã biết thể tích vào một bình hình nón, thêm vào vài giọt chất chỉ thị. *Chất chỉ thị axit – bazơ* là một chất có màu khác với màu của axit cũng như màu của bazơ (sẽ nói kĩ ở phần sau). Lấy dung dịch bazơ chuẩn vào ống nhỏ giọt lắp phía trên bình hình nón rồi rỏ từ từ vào dung dịch axit : xảy ra phản ứng trung hoà.

https://tieulun.hopto.org

Điểm tương đương xuất hiện khi tất cả số mol ion H^+ có trong thể tích dung dịch ban đầu đã phản ứng hết với số mol ion OH^- từ ống nhỏ giọt thêm vào.

Số mol H^+ (trong bình nón) = số mol OH^- (thêm vào từ ống nhỏ giọt).

Điểm cuối của phép chuẩn độ xuất hiện khi một lượng dư rất nhỏ ion OH^- cũng làm thay đổi màu chất chỉ thị. Qua tính toán ta thấy số dư đó là không đáng kể và *lượng bazơ cần thiết để đạt tới điểm cuối cũng là lượng bazơ cần thiết để đạt tới điểm tương đương.*

Ví dụ :

Để chuẩn độ một dung dịch HCl người ta làm như sau :

Lấy 50,00 mL dung dịch HCl vào một bình hình nón, rỏ thêm vào mấy giọt dung dịch chất chỉ thị.

Lấy một dung dịch NaOH 0,1524M cho vào ống nhỏ giọt và ban đầu đọc thấy vạch 0,55 mL. Ở điểm cuối đọc thấy vạch 33,87 mL.

Tính nồng độ dung dịch HCl ?

Giải :

Viết phương trình phản ứng :

$$NaOH_{(aq)} + HCl_{(aq)} \rightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

- Thể tích (L) NaOH thêm vào

$$\text{Thể tích (L) dung dịch} = (33,87\,\text{mL dd} - 0,55\,\text{mL dd}) \times \frac{1\,L}{1000\,mL}$$

$$= 0,03332\ \text{L dung dịch.}$$

- $\text{Số mol NaOH} = 0,03332\ \text{L dd} \times \dfrac{0,1524\ \text{mol NaOH}}{1\ \text{L dd}} = 5,078 \times 10^{-3}\,\text{mol}$

- Số mol HCl ban đầu :

  Vì tỉ số mol phản ứng là 1 : 1 nên

  số mol HCl = số mol NaOH = $5,078 \times 10^{-3}$ mol.

- Nồng độ HCl (M)

$$[HCl] = \frac{5,078 \times 10^{-3}\,mol}{50,00\,mL} \times \frac{1000\,mL}{1\,L} = 0,1016M\ HCl$$

9.2. Chất chỉ thị axit – bazơ và việc đo pH

Trong phòng thí nghiệm thường đo pH bằng phương pháp dụng cụ (chẳng hạn dùng máy đo pH) hay phương pháp hoá học (Ta không đề cập đến việc sử dụng máy đo pH ở đây).

Theo phương pháp hoá học, người ta dùng *chất chỉ thị*, một chất thay đổi màu tuỳ theo nồng độ H_3O^+ (tức là tuỳ thuộc vào pH) của dung dịch.

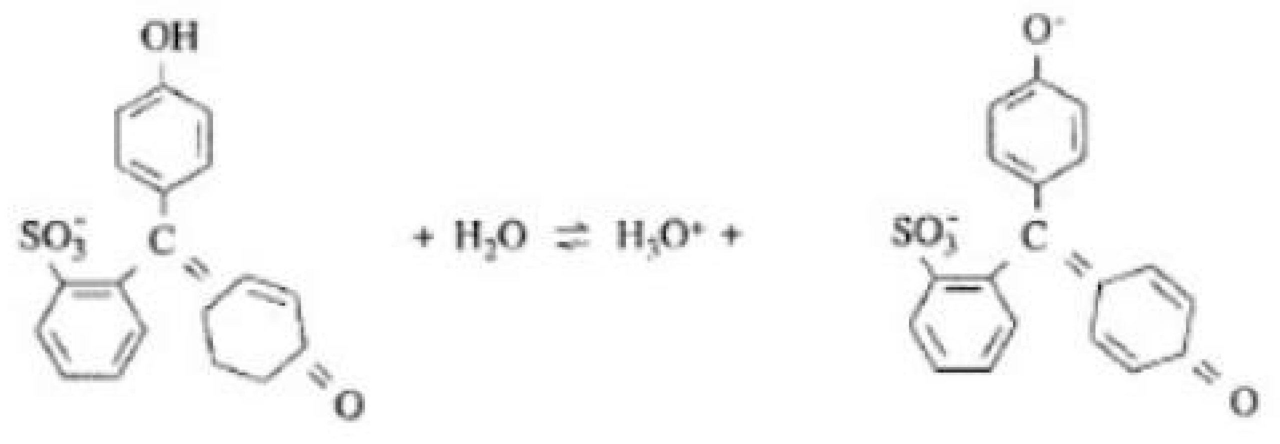
Bản thân chất chỉ thị cũng là những axit yếu hay những bazơ yếu mà các dạng axit – bazơ liên hợp phải có màu khác nhau.

Đa số các chất chỉ thị màu là những axit hữu cơ yếu, chẳng hạn phenolphtalein là một chất chỉ thị axit – bazơ rất thông dụng. Trong dung dịch axit, nó có dạng axit (H_2In) và không có màu. Khi dung dịch trở nên bazơ trong khoảng pH từ 8,2 đến 9,8, hai proton từ H_2In đã mất đi trong phản ứng với bazơ và bazơ liên hợp (In^-) có màu đỏ.

$$H_2In_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 2H_3O^+_{(aq)} + In^-_{(aq)}$$

Phenolphtalein không màu — Bazơ liên hợp của phenolphtalein màu đỏ

Ta lấy một ví dụ khác : Chất chỉ thị phenol đỏ phân li theo phương trình :



Đỏ — Phenol đỏ

Vàng — Bazơ liên hiệp của phenol đỏ

$$HIn_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + In^-_{(aq)}$$

$$K_{HIn} = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]}$$

HIn biểu thị cho phân tử axit không phân li, còn In^- biểu thị cho bazơ liên hợp của axit HIn.

Nếu chỉ thêm một lượng rất nhỏ chất chỉ thị vào dung dịch, sự phân li của chất chỉ thị hầu như không ảnh hưởng đến nồng độ của H_3O^+ mà ngược lại, nồng độ của H_3O^+ trong dung dịch quyết định tỉ số In^-/HIn theo phương trình.

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{K_{HIn}}{[H_3O^+]}$$

https://tieulun.hopto.org

Màu của dung dịch tuỳ thuộc vào nồng độ của H_3O^+ bởi vì nếu $[H_3O^+]$ lớn thì $[HIn] >> [In^-]$ và dung dịch sẽ đỏ, còn nếu $[H_3O^+]$ nhỏ thì $[In^-] >> [HIn]$ và dung dịch sẽ vàng.

Mắt ta chỉ có thể phát hiện sự thay đổi màu khi tỉ số của hai dạng màu nằm trong khoảng 0,1 và 10. Trong trường hợp chất chỉ thị đỏ phenol ta có :

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = 0,1 \qquad \text{dung dịch đỏ rõ rệt}$$

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = 1 \qquad \text{dung dịch màu da cam}$$

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10 \qquad \text{dung dịch vàng rõ rệt}$$

Quy về biểu thức hằng số cân bằng ta thấy : 3 tỉ lệ đó tương ứng với các giá trị của $[H_3O^+]$ lần lượt bằng $10K_{HIn}$, K_{HIn}, $0,1K_{HIn}$.

Kết quả là chất chỉ thị chỉ nhạy với sự thay đổi giá trị pH xoay quanh giá trị trung bình của $[H_3O^+] = K_{HIn}$ và trong khoảng nồng độ từ 1/10 cho đến 10 lần giá trị đó.

Muốn đo pH trong khu vực 7 ± 1, cần phải dùng một chất chỉ thị có hằng số axit khoảng 10^{-7}. Đối với các khu vực pH khác cũng tương tự.

Bảng sau đây liệt kê một số chất chỉ thị thường dùng và vùng pH có hiệu quả.

BẢNG 6.7. MỘT SỐ CHẤT CHỈ THỊ AXIT – BAZƠ THƯỜNG DÙNG.

Chất chỉ thị	Khoảng pH	Đổi màu từ axit sang bazơ
Timol xanh	1,2 – 2,8	Đỏ – vàng
Metyl da cam	2,1 – 4,4	Da cam – vàng
Metyl đỏ	4,2 – 6,3	Đỏ – vàng
* Bromotimol xanh	6,0 – 7,6	Vàng – xanh
Cresol đỏ	7,2 – 8,8	Vàng – đỏ
Phenolphtalein	8,3 – 10,0	Không màu – đỏ
Alizarin vàng	10,1 – 12,0	Vàng – đỏ
* Giấy quỳ	5 – 8,2	Đỏ – xanh

9.3. Đường cong chuẩn độ

Đường cong chuẩn độ là đồ thị biểu diễn sự biến đổi pH theo lượng (thường là thể tích) axit hay bazơ thêm vào dung dịch ; đặc biệt nó cho biết một cách rõ ràng pH thay đổi như thế nào gần điểm tương đương.

Điểm cuối xuất hiện khi màu của chất chỉ thị thay đổi. Điểm cuối được xác định bởi giá trị hằng số axit của chất chỉ thị.

Điểm tương đương là điểm ở đó một lượng tương đương axit và bazơ đã tác dụng. Về mặt lí tưởng, điểm tương đương và điểm cuối trong phép chuẩn độ trùng nhau. Trên thực tế, người ta tìm cách chọn một chất chỉ thị mà điểm tương đương nằm trong vùng thay đổi màu.

Có hai trường hợp thường gặp là :

– Chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh.

– Chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh.

9.3.1. Chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh

Để minh hoạ cho phép chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh ta xem ví dụ sau.

Ví dụ :

Cho 100,0 mL dung dịch HCl 0,100M.

1) Tính pH của dung dịch sau khi thêm dung dịch NaOH 0,100M :

a) 20,0 mL, b) 50,0 mL, c) 100,0 mL, d) 110,0 mL.

2) Biểu diễn kết quả bằng đồ thị pH – mL NaOH.

Giải :

1) *Tính pH của dung dịch trong các trường hợp sau :*

pH của dung dịch HCl 0,100M ban đầu là :

$$HCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \xrightarrow{100\%} H_3O^+_{(aq)} + Cl^-$$

$$0,10M \qquad\qquad\qquad 0,10M$$

$$[H_3O^+] = 0,10M \rightarrow pH = 1,00.$$

Số mol HCl ban đầu là (0,1000L).(0,100M) = 10×10^{-3} mol hay 10 mmol.

a) Sau khi thêm 20,0 mL NaOH 0,100M vào dung dịch (tức là thêm vào 2 mmol NaOH) xảy ra phản ứng giữa axit mạnh và bazơ mạnh.

	HCl +	NaOH →	NaCl +	H_2O
Bắt đầu	10,0 mmol	2,0 mmol	0 mmol	
Thay đổi	–2,0 mmol	–2,0 mmol	+2,0 mmol	
Sau phản ứng	8,0 mmol	0 mmol	2,0 mmol	

https://tieulun.hopto.org

Nồng độ HCl chưa phản ứng trong thể tích mới (100 + 20) = 120 mL

$$M_{HCl} = \frac{8,00 \text{ mmol HCl}}{120 \text{ mL}} = 0,067M$$

$$\left[H_3O^+\right] = 6,7 \times 10^{-2}M \rightarrow pH = 1,17$$

Chú ý : Nồng độ của ion hiđroni $[H_3O^+]$ có thể tính theo biểu thức sau :

$$\left[H_3O^+\right] = \frac{\text{số mol axit ban đầu - số mol bazơ thêm vào}}{\text{thể tích axit + thể tích bazơ thêm vào}}$$

b) Sau khi thêm 50,0 mL NaOH 0,100 M (điểm giữa của phép chuẩn độ).

	HCl +	NaOH →	NaCl + H_2O
Bắt đầu	10,0 mmol	5,0 mmol	0 mmol
Thay đổi	−5,0 mmol	−5,0 mmol	+5 mmol
Sau phản ứng	5,0 mmol	0 mmol	5,0 mmol

$$M_{HCl} = \frac{5,0 \text{ mmol}}{150 \text{ mL}} = 0,033M$$

$$\left[H_3O^+\right] = 3,3 \times 10^{-2}M \rightarrow pH = 1,48$$

c) Sau khi thêm 100 mL NaOH tức là 10 mmol NaOH, lượng bazơ thêm vào đã trung hoà hoàn toàn HCl, vậy đó là điểm tương đương.

Axit mạnh HCl tác dụng với một bazơ mạnh NaOH cho muối NaCl, một muối trung tính :

Vậy : *pH = 7*

d) Sau khi thêm 110,0 mL NaOH, 0,100 M tức là 11,00 mmol NaOH pH của dung dịch được xác định bởi nồng độ NaOH dư :

$$M_{NaOH} = \frac{11,0 \text{ mmol NaOH} - 10,0 \text{ mmol (đã tác dụng với HCl)}}{210 \text{ mL}}$$

$$M_{NaOH} = \frac{1,0 \text{ mmol NaOH}}{210 \text{ mL}} = 0,0048M \text{ NaOH}$$

$$\left[OH^-\right] = 4,8 \times 10^{-3}M$$

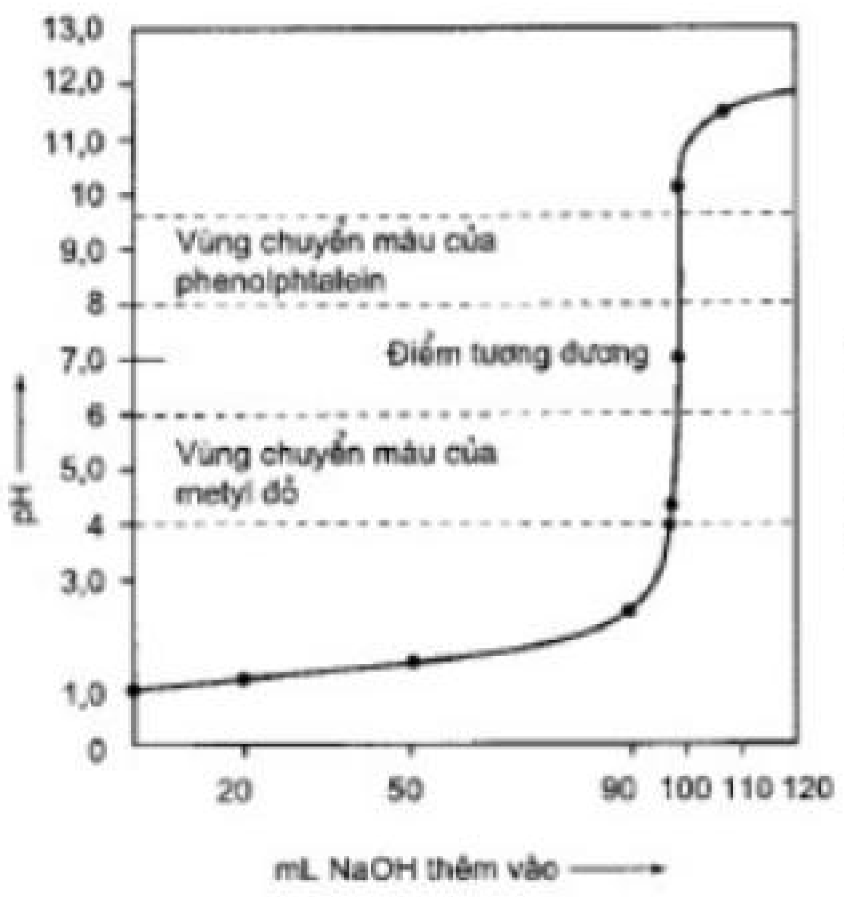
pOH = 2,32 và pH = 11, 68

Bảng sau đây ghi các số liệu đối với sự chuẩn độ 100,0 mL dung dịch HCl 0,100 M bằng dung dịch NaOH 0,100 M (có thêm một số điểm để thể hiện rõ hơn đường cong chuẩn độ).

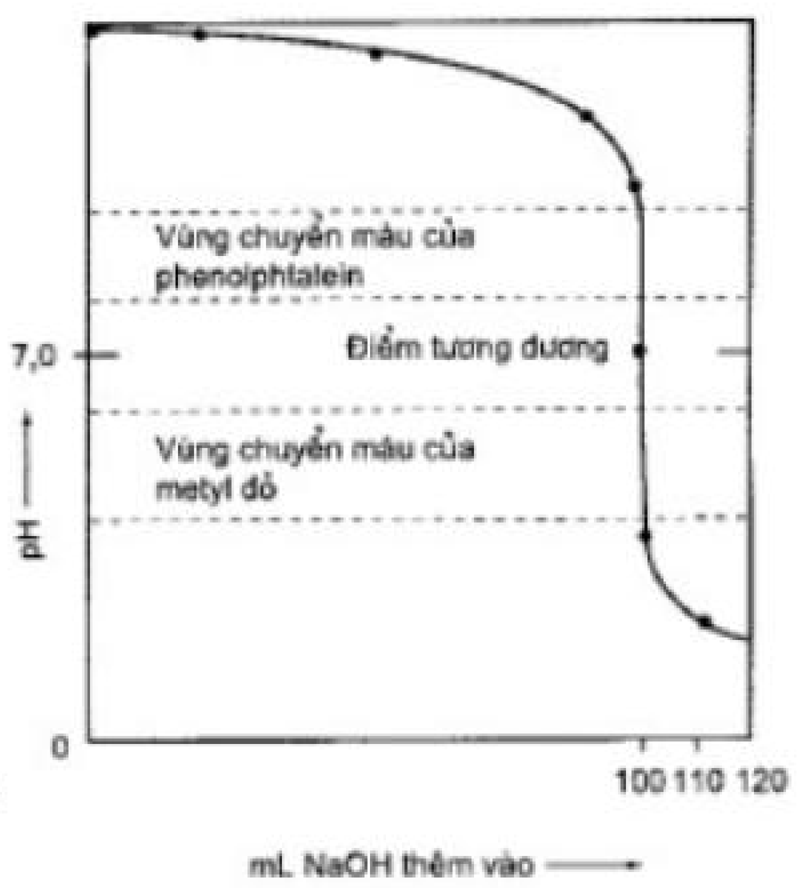
BẢNG 6.8. CÁC DỮ KIỆN CHUẨN ĐỘ 100,0 mL HCl 0,100 M BẰNG NaOH

Thể tích dd NaOH 0,100M thêm vào (mL)	Lượng NaOH thêm vào (mmol)	Lượng axit hoặc bazơ dư (mmol)	pH
0,0	0,00	10,0 H_3O^+	1,00
20,0	2,00	8,0	1,17
50,0	5,00	5,0	1,48
90,0	9,00	1,0	2,28
99,0	9,90	0,10	3,30
99,5	9,95	0,05	3,60
100,0	*10,00*	*0,00* (điểm tương đương)	*7,00*
110,0	11,00	1,00 OH^-	10,40
120,0	12,00	2,00	11,46

2) *Đường cong chuẩn độ*



Hình 6.2 (a). Đường cong chuẩn độ 100 mL dd HCl 0,100 M bằng NaOH 0,100 M.
Chú ý là đoạn dốc đứng trên đường cong khá dài.



Hình 6.2 (b). Đường cong chuẩn độ 100 mL dd NaOH bằng HCl 0,100 M.
Đường cong này tương tự hình (a) nhưng đảo ngược.

https://tieulun.hopto.org

Nhận xét :

Đường cong chuẩn độ axit mạnh bởi bazơ mạnh gồm ba đoạn khác nhau :

1. pH ban đầu thấp phản ánh nồng độ $[H_3O^+]$ cao của một axit mạnh và tăng đều đặn khi axit bị trung hoà bởi bazơ thêm vào.

2. pH có bước nhảy đột ngột, đường cong chuẩn độ có đoạn dốc đứng. Sự tăng pH bắt đầu khi số mol OH^- thêm vào gần bằng số mol H_3O^+ ban đầu trong dung dịch axit, đó là vùng lân cận điểm tương đương (khi thêm 100 mL NaOH). Chỉ một vài giọt bazơ thêm vào đã trung hoà một lượng rất nhỏ axit cuối cùng. pH thay đổi từ 3,60 (99,5 mL NaOH thêm vào) tới 10,40 (100,5 mL NaOH thêm vào). Điểm giữa của đoạn dốc đứng (pH = 7,00) là điểm tương đương.

3. Quá đoạn dốc đứng, pH lại tăng chậm do lượng bazơ thêm vào.

Như ta thấy, *điểm tương đương* nằm bên trong đoạn dốc đứng của đường cong, *ở đó số mol OH^- thêm vào bằng số mol H_3O^+ có trong dung dịch từ đầu.* Tại điểm tương đương của sự chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh, *dung dịch chỉ chứa anion của axit mạnh và cation của bazơ mạnh. Các ion đó không tác dụng với nước* (không bị thuỷ phân) *nên dung dịch trung tính, pH = 7.*

Thể tích và nồng độ của bazơ cần thiết để đạt tới điểm tương đương cho phép tính được lượng axit và nồng độ axit ban đầu.

Trước khi chuẩn độ, người ta rỏ mấy giọt chất chỉ thị thích hợp vào dung dịch axit để nó báo hiệu cho biết khi nào đạt tới điểm tương đương.

Điểm cuối của phép chuẩn độ xuất hiện khi chất chỉ thị đổi màu. Trên thực tế ta chọn chất chỉ thị đổi màu trong khoảng pH từ 4 đến 10 để chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh vì đoạn dốc đứng của đường cong khá dài.

Trên hình 6.2 cho thấy sự đổi màu của hai chất chỉ thị thường dùng để chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh là metyl đỏ thay đổi màu từ đỏ ở pH = 4,2 sang vàng ở pH = 6,3 ; còn phenolphtalein thay đổi từ không màu ở pH = 8,3 sang hồng ở pH = 10.

Dù trên thực tế sự đổi màu không bao giờ xuất hiện *tại* điểm tương đương (pH = 7,00) nhưng cả hai đều xảy ra trên đoạn dốc đứng của đường cong ở đó chỉ một giọt bazơ thêm vào cũng gây ra sự biến đổi pH rất lớn. Chẳng hạn, trong phép chuẩn độ trên, từ 99,5 mL đến 100,5 mL NaOH thêm vào cũng làm cho pH thay đổi gần 7 đơn vị (từ 3,60 đến 10,40).

Như vậy, sự thay đổi màu *có thể nhìn thấy được* của chất chỉ thị (điểm cuối) báo hiệu cho biết điểm *không nhìn thấy được* khi số mol bazơ thêm vào bằng số mol axit (điểm tương đương).

9.3.2. Chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh

Chẳng hạn, ta chuẩn độ dung dịch axit axetic CH_3COOH (viết tắt là HAc) bằng NaOH (bazơ liên hiệp axetat viết tắt là Ac^-).

Ở đây trên đường cong chuẩn độ có bốn đoạn khác nhau và có bốn kiểu tính pH ứng với bốn đoạn khác nhau đó.

1) Trước khi thêm bazơ, pH chỉ phụ thuộc vào axit yếu.

2) Sau khi thêm vào một ít bazơ nhưng trước điểm tương đương một loạt dung dịch đệm HAc/Ac^- được tạo thành và quy định giá trị của pH.

3) Tại điểm tương đương, sự thuỷ phân của anion của axit yếu quy định giá trị của pH.

4) Quá điểm tương đương, bazơ mạnh dư quy định giá trị của pH.

Cụ thể ta tiến hành các bước như sau :

1 – *Trước khi thêm bazơ :*

Tính pH của dung dịch CH_3COOH 0,100 M

$$HAc_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + Ac^-_{(aq)}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HAc]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Theo kết quả các bài tập ở trên, tính ra pH = 2,89.

2 – *Khi thêm NaOH vào*

HAc phản ứng với NaOH tạo ra Ac^-.

Điều đó có nghĩa là trước điểm tương đương, ta có hỗn hợp axit và bazơ liên hợp, tạo thành một dung dịch đệm.

Như vậy, ta tính H_3O^+ theo hệ thức :

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[HAc]}{[Ac^-]}$$

Dĩ nhiên là có thể tính trực tiếp :

$$pH = pK_a + lg\left(\frac{[Ac^-]}{[HAc]}\right)$$

https://tieulun.hopto.org

Cần lưu ý rằng, trong phép tính trên, ta *không cần chú ý tới thể tích mới vì thể tích bị triệt tiêu trong tỉ số nồng độ.*

Nghĩa là : $\dfrac{[HAc]}{[Ac^-]} = \dfrac{\text{số mol HAc}}{\text{số mol } Ac^-}$

3 – *Lượng axit và bazơ tại điểm tương đương*

Tại điểm tương đương, lượng axit HAc ban đầu đã phản ứng hết trong bình chỉ còn chứa Ac^-, một bazơ yếu, nó phản ứng với H_2O tạo thành OH^-.

$$Ac^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HAc_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

Như vậy, trong sự chuẩn độ axit yếu/bazơ mạnh, ở điểm tương đương, dung dịch có tính bazơ yếu pH > 7,00.

a) $$\left[OH^-\right] = \sqrt{K_b \times \left[Ac^-\right]}$$

trong đó $$K_b = \frac{K_n}{K_a}$$

và $$\left[Ac^-\right] = \frac{\text{số mol HAc ban đầu}}{\text{thể tích chung}}$$

b) $$\left[H_3O^+\right] = \frac{K_n}{\left[OH^-\right]}$$

Tổ hợp a) và b) ta được :

$$\left[H_3O^+\right] = \frac{K_n}{\sqrt{K_b \times A_c^-}}$$

4 – *Dung dịch có dư bazơ thêm vào*

Quá điểm tương đương, pH của dung dịch được xác định bởi lượng bazơ dư.

$$\left[H_3O^+\right] = \frac{K_n}{\left[OH^-\right]} \text{ trong đó } \left[OH^-\right] = \frac{\text{số mol } \left[OH^-\right] \text{ dư}}{\text{tổng thể tích}}$$

Ví dụ :

Chuẩn độ 100,0 mL dung dịch CH_3COOH 0,100M bằng NaOH 0,100M.

1) Tính pH của dung dịch khi thêm NaOH.

a) 0,00 mL b) 20,0 mL c) 100,0 mL d) 110,0 mL.

$$K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

2) Vẽ đường cong chuẩn độ.

Giải :

Lượng HCl có trong 100,0 mL dung dịch 0,100 M là 10 mmol.

– *Tính pH của dung dịch*

a) *Trước khi thêm NaOH*, pH của dung dịch HAc 0,100 M là :

$$HAc_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + Ac^-_{(aq)} \qquad K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

Tính ra : *pH = 2,89*

b) *Khi thêm 20,0 mL dung dịch NaOH* 0,100 M (tức là 2 mmol NaOH) thì xảy ra phản ứng :

$$HAc_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightarrow NaAc_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

Trước phản ứng :	10 mmol	2 mmol	0 mmol
Sau phản ứng :	8 mmol	0 mmol	2 mmol

$$[HAc] = \frac{8{,}00 \text{ mmol HAc}}{120 \text{ mL}} = 0{,}0667M \text{ HAc}$$

$$\left[Ac^-\right] = \frac{2{,}00 \text{ mmol } Ac^-}{120 \text{ mL}} = 0{,}0167M\ Ac^-$$

pH của dung dịch :

$$\left[H_3O^+\right] = K_a \times \frac{[HAc]}{\left[Ac^-\right]} = 1{,}8 \times 10^{-5} \times \frac{0{,}0667}{0{,}0167}$$

$$\left[H_3O^+\right] = 7{,}2 \times 10^{-4} M \rightarrow pH = 4{,}11$$

Sau mỗi lần thêm NaOH, dung dịch chứa cả axit HAc và muối Ac^-, tạo thành dung dịch đệm cho tới điểm tương đương.

Tất cả các điểm trước điểm tương đương đều được tính tương tự.

c) *Tại điểm tương đương* (khi thêm 100,0 mL NaOH)

Tại điểm tương đương, tất cả axit HAc và bazơ NaOH đều tác dụng hết, chỉ còn lại muối Ac^- với nồng độ :

$$\left[Ac^-\right] = \frac{10{,}0 \text{ mmol } Ac^-}{200 \text{ mL}} = 0{,}0500M\ Ac^-$$

$$\left[H_3O^+\right] = \frac{K_n}{\sqrt{K_b \times \left[Ac^-\right]}} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{\sqrt{5{,}6 \times 10^{-10} \times 0{,}0500}}$$

pH = 8,72

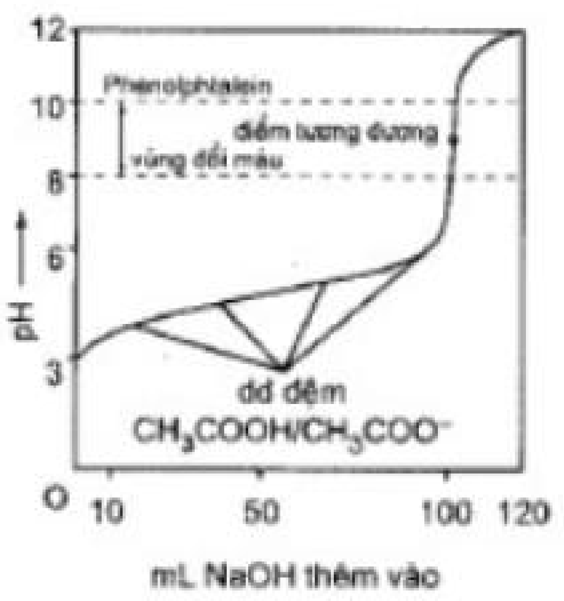
https://tieulun.hopto.org

d) Quá điểm tương đương, nồng độ của NaOH dư quy định pH của dung dịch tương tự như đối với sự chuẩn độ axit mạnh.

BẢNG 6.9. MỘT SỐ DỮ KIỆN ĐỐI VỚI SỰ CHUẨN ĐỘ 100,0 mL CH_3COOH 0,100M BẰNG NaOH 0,100M

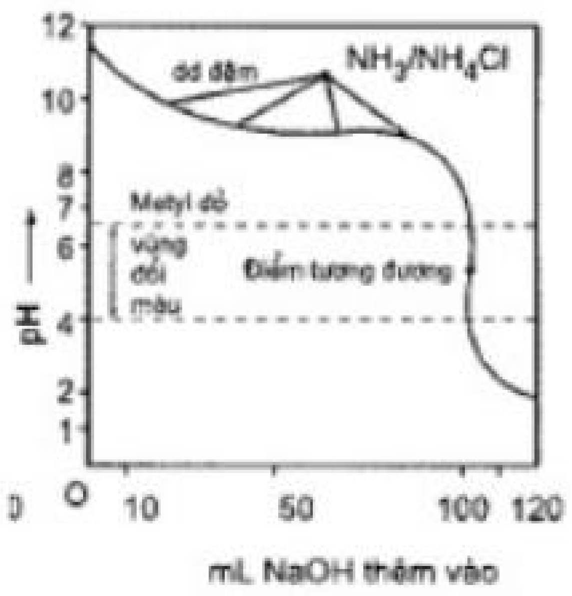
Số mL NaOH thêm vào	Số mmol bazơ thêm vào	Số mmol axit hay bazơ dư	pH
0,0	0	10,0 CH_3COOH	2,89
20,0	2,00	8,00	4,14
50,0	5,00	5,00	4,74
90,0	9,00	1,00	5,70
95,0	9,50	0,50	6,02
99,0	9,90	0,10	6,74
100,0	10,0	0 (điểm tương đương)	8,72
101,0	10,1	0,10 OH^-	10,70
110,0	11,0	1,0	11,68
120,0	12,0	2,0	11,96

2) Đường cong chuẩn độ



Hình 6.3. Đường cong chuẩn độ 100 mL CH_3COOH 0,100 M bằng NaOH 0,100 M.

Đoạn dốc đứng của đường cong ngắn hơn nhiều so với đoạn tương ứng trên hình 6.2 vì dung dịch được đệm trước điểm tương đương.



Hình 6.4. Đường cong chuẩn độ 100 mL dung dịch NH_3 0,100 M bằng HCl 0,100 M.

Đoạn dốc đứng của đường cong tương đối ngắn vì dung dịch được đệm trước điểm tương đương.

Đường cong tương tự đường cong trên hình bên nhưng đảo ngược.

Đường cong chuẩn độ có đoạn dốc đứng ngắn (pH = 7 ÷ 10) và vùng pH bị hạn chế. Phenolphtalein là chất chỉ thị thường dùng để chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh.

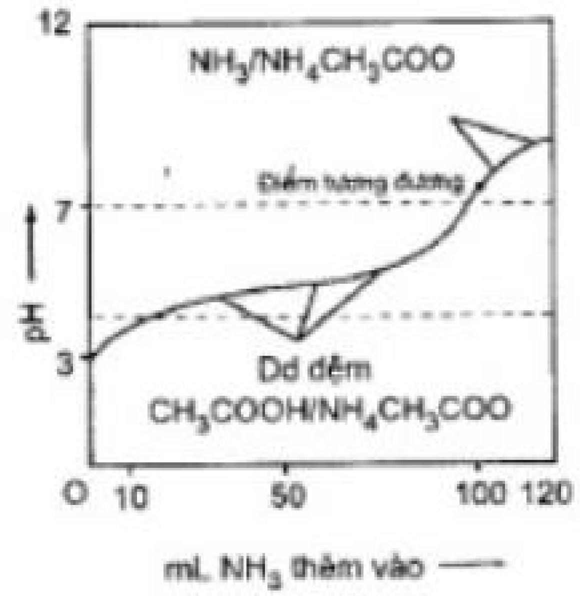
Đường cong chuẩn độ bazơ yếu như NH_3 bằng axit mạnh như HCl cũng tương tự như trường hợp chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh nhưng ngược lại với trường hợp trên (hình 6.4).

Metyl đỏ là chất chỉ thị tốt nhất dùng cho phép chuẩn độ màu.

9.3.3. Đường cong chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh

Chẳng hạn chuẩn độ 100,0 mL CH_3COOH 0,100M bằng dung dịch NaOH 0,100M.

Ở đây, sự biến đổi pH quá đều đặn gần điểm tương đương vì cả trước và sau điểm tương đương, các dung dịch đều có tác dụng đệm, đoạn dốc đứng của đường cong quá ngắn. Vì vậy, ở đây không dùng được chất chỉ thị màu để chuẩn độ mà phải dùng các phương pháp vật lí chẳng hạn như đo độ dẫn điện để phát hiện điểm cuối.



Hình 6.5. Đường cong chuẩn độ 100,0 mL CH_3COOH 0,100M bằng NaOH 0,100M.

Vì dung dịch được đệm cả trước và sau điểm tương đương nên đoạn dốc đứng của đường cong quá ngắn.

BẢNG 6.10. HẰNG SỐ AXIT (K_A) CỦA MỘT SỐ AXIT YẾU Ở 25°C

Axit	Phương trình phân li	K_a
Axetic	$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$	$1,8 \times 10^{-5}$
Asenic	$H_3AsO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2AsO_4^-$	$K_1 = 2,5 \times 10^{-4}$
	$H_2AsO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HAsO_4^{2-}$	$K_2 = 5,6 \times 10^{-8}$
	$HAsO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + AsO_4^{3-}$	$K_3 = 3,0 \times 10^{-13}$
Asenơ	$H_3AsO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2AsO_3^-$	$K_1 = 6,0 \times 10^{-10}$
	$H_2AsO_3^- \rightleftharpoons H^+ + HAsO_3^{2-}$	$K_2 = 3,0 \times 10^{-14}$
Benzoic	$C_6H_5COOH \rightleftharpoons H^+ + C_6H_5COO^-$	$6,3 \times 10^{-5}$
Boric	$H_3BO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2BO_3^-$	$K_1 = 7,3 \times 10^{-10}$
	$H_2BO_3^- \rightleftharpoons H^+ + HBO_3^{2-}$	$K_2 = 1,8 \times 10^{-13}$
	$HBO_3^{2-} \rightleftharpoons H^+ + BO_3^{3-}$	$K_3 = 1,6 \times 10^{-14}$

https://tieulun.hopto.org

Axit	Phương trình phân li	K_a
Cacbonic	$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	$K_1 = 4,2 \times 10^{-7}$
	$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	$K_2 = 4,8 \times 10^{-11}$
Xitric	$H_3C_6H_5O_7 \rightleftharpoons H^+ + H_2C_6H_5O_7^-$	$K_1 = 7,4 \times 10^{-3}$
	$H_2C_6H_5O_7^- \rightleftharpoons H^+ + HC_6H_5O_7^{2-}$	$K_2 = 1,7 \times 10^{-5}$
	$HC_6H_5O_7^{2-} \rightleftharpoons H^+ + C_6H_5O_7^{3-}$	$K_3 = 4,0 \times 10^{-7}$
Xianic	$HOCN \rightleftharpoons H^+ + OCN^-$	$3,5 \times 10^{-4}$
Fomic	$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$	$1,8 \times 10^{-4}$
Hiđrazoic	$HN_3 \rightleftharpoons H^+ + N_3^-$	$1,9 \times 10^{-5}$
Xianhiđric	$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$	$4,0 \times 10^{-10}$
Flohiđric	$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$	$7,2 \times 10^{-4}$
Hiđro peoxit	$H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + HO_2^-$	$2,4 \times 10^{-12}$
Hiđro sunfua	$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	$K_1 = 1,0 \times 10^{-7}$
	$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$	$K_2 = 1,3 \times 10^{-13}$
Hipobromơ	$HOBr \rightleftharpoons H^+ + OBr^-$	$2,5 \times 10^{-9}$
Hipoclorơ	$HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^-$	$3,5 \times 10^{-8}$
Nitrơ	$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$	$4,5 \times 10^{-4}$
Oxalic	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^-$	$K_1 = 5,9 \times 10^{-2}$
	$HC_2O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^{2-}$	$K_2 = 6,4 \times 10^{-5}$
Phenol	$HC_6H_5O \rightleftharpoons H^+ + C_6H_5O^-$	$1,3 \times 10^{-10}$
Photphoric	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	$K_1 = 7,5 \times 10^{-3}$
	$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$	$K_2 = 6,2 \times 10^{-8}$
	$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	$K_3 = 3,6 \times 10^{-13}$

b) Tính % phân tử axit axetic bị ion hoá trong dung dịch 0,10M.

Cho biết $K_{a(CH_3COOH)} = 1,8 \times 10^{-5}$

6–5. Tính nồng độ ion OH^-, pH và % phân tử NH_3 bị ion hoá trong dung dịch NH_3 0,20 M.

Cho biết $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$.

6–6. a) Tính nồng độ ion H_3O^+, pH của hỗn hợp dung dịch CH_3COOH 0,10 M và $NaCH_3COO$ 0,20M.

$$K_{a(CH_3COOH)} = 1,8 \times 10^{-5}$$

b) Tính pH của dung dịch $NaCH_3COO$ 0,010 M.

$$K_{b(CH_3COO^-)} = 5,6 \times 10^{-10}$$

c) Tính nồng độ ion OH^- và pH của hỗn hợp dung dịch NH_3 0,20 M và NH_4Cl 0,10M.

6–7. Tính sự thay đổi pH xảy ra khi :

a) Thêm 1,0 mL axit clohiđric 1,0M vào 1,0 L nước nguyên chất.

b) Thêm vào 1,0 L dung dịch đệm axit axetic/natri axetat với :

$[CH_3COOH] = 0,700M$ và $[CH_3COO^-] = 0,600M$. Nhận xét.

6–8. Tính pH của dung dịch axit axetic 0,25M.

pH của dung dịch sẽ thay đổi như thế nào khi thêm vào $NaCH_3COO$ cho tới khi có nồng độ 0,01 M.

Giải thích tại sao lại có sự thay đổi đó.

6–9. Cần một dung dịch đệm $CH_3COOH/NaCH_3COO$ để giữ pH = 5,00. Phải lấy tỉ số axit và bazơ liên hợp là bao nhiêu? Giải thích cách làm.

6–10. Cho 0,010 mol NaOH rắn vào 1,0 L dung dịch đệm CH_3COOH 0,10M và $NaCH_3COO$ 0,10M. pH sẽ thay đổi như thế nào?

6–11. Tính pH

a) Của dung dịch đệm gồm CH_3COOH 0,50M và $NaCH_3COO$ 0,50M.

b) Sau khi thêm 0,020 mol NaOH rắn vào 1,0 L dung dịch đệm trong phần a).

c) Sau khi thêm 0,020 mol HCl vào 1,0 L dung dịch đệm trên.

https://tieulun.hopto.org

Cho biết $K_{a(CH_3COOH)} = 1,8 \times 10^{-5}$.

Coi như thể tích dung dịch thay đổi không đáng kể khi thêm các chất vào dung dịch. Cho nhận xét về sự thay đổi pH ở b) và c).

6–12. Tính pH của dung dịch đệm gồm HF 0,50 M và F^- 0,45 M.

a) Trước và b) sau khi thêm 0,40 g NaOH rắn vào 1,0 L dung dịch đó. Cho biết $K_{a(HF)} = 6,8 \times 10^{-4}$.

6–13. Một nhà hoá học môi trường cần một dung dịch đệm cacbonat giữ pH = 10 để nghiên cứu hậu quả của việc axit hoá đất giàu đá vôi.

Cần bao nhiêu gam Na_2CO_3 thêm vào 1,5 L dung dịch $NaHCO_3$ 0,20M để làm dung dịch đệm.

$$K_{a(HCO_3^-)} = 4,7 \times 10^{-11}$$

6–14. Tính pH cho dung dịch thu được khi trộn 50 mL NaOH 0,10M với 50 mL axit fomic HCOOH 0,10M.

$$K_{a(CH_3COOH)} = 5,6 \times 10^{-11}$$

6–15. Tính pH của dung dịch khi trộn 100 mL axit HCl 0,10 M với 50 mL dung dịch NH_3 0,20M.

$$K_{a(NH_4^+)} = 5,6 \times 10^{-10}$$

6–16. Người ta chuẩn độ axit axetic 0,100M bằng NaOH 0,100M.

a) Tính pH của dung dịch khi 20% axit được trung hoà.

b) Sau khi cho 55,0 mL NaOH vào 50,0 mL axit ?

6–17. Tính nồng độ các phân tử và ion có mặt trong dung dịch H_2SO_4 0,1M.

$$K_{2(H_2SO_4)} = 1,2 \times 10^{-2}$$

6–18. Tính nồng độ các phân tử và ion có mặt trong dung dịch H_3PO_4 0,100M.

Cho biết :

$$H_3PO_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + H_2PO^-_{4(aq)}$$

$$K_1 = 7,5 \times 10^{-3}$$

$$H_2PO^-_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HPO_4^{2-}$$

$$K_2 = 6,2 \times 10^{-8}$$

$$HPO^{2-}_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + PO_4^{3-}$$

$$K_3 = 3,6 \times 10^{-13}$$

Có nhận xét gì về kết quả tính toán ?

6–19. 1. Viết công thức cấu tạo của các phân tử sau đây và dựa vào đó để xác định chất nào là axit, là bazơ Lơuyts.

a) PH_3 ; b) BCl_3 ; c) H_2S ; d) SF_4 ; e) ICl_3.

2. Trong số các chất sau, chất nào là axit Lơuyts? Chất nào là bazơ? Vì sao?

a) $SO_2 + BF_3 \rightleftharpoons O_2S : BF_3$

b) $Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}$

c) $Au^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Au(CN)_2]^-$

d) $Be^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons [Be(H_2O)_4]^{2+}$

e) $Al(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^-$

g) $BH_3 + NH_3 \rightleftharpoons H_3B :\leftarrow NH_3$

6–20. 1. Hãy chứng tỏ rằng ba phản ứng dưới đây là phản ứng axit – bazơ theo Lơuyts :

a) $Ag^+_{(aq)} + 2NH_{3(aq)} \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+_{(aq)}$

b) $Pb^{2+}_{(aq)} + 4Cl^-_{(r)} \rightleftharpoons [PbCl_4]^{2-}_{(aq)}$

c) $Cu^{2+}_{(aq)} + 4NH_{3(aq)} \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}_{(aq)}$

2. Tính hằng số cân bằng K của phản ứng c) biết rằng phản ứng đó được tạo thành theo 4 nấc với hằng số cân bằng của mỗi nấc như sau :

$$Cu^{2+}_{(aq)} + NH_{3(aq)} \rightleftharpoons Cu[(NH_3)]^{2+}_{(aq)} \qquad K_1 = 1,7 \times 10^{-4}$$

$$[Cu(NH_3)]^{2+} + NH_{3(aq)} \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]^{2+}_{(aq)} \qquad K_2 = 3,2 \times 10^{-3}$$

https://tieulun.hopto.org

$$[Cu(NH_3)_2]^{2+} + NH_{3(aq)} \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_3]^{2+}_{(aq)} \qquad K_3 = 8,3 \times 10^2$$

$$[Cu(NH_3)_3]^{2+} + NH_{3(aq)} \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} \qquad K_4 = 1,5 \times 10^2$$

6–21. Tính nồng độ của ion Cu^{2+}, NH_3 và $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ khi trộn 500 mL dung dịch NH_3 3,00M với 500 mL $Cu(NO_3)_2$ 2×10^{-3}M.

Cho biết hằng số tạo phức $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ bằng $6,8 \times 10^{12}$.

6–22. Trộn 50 mL dung dịch NH_3 1,0M với 50 mL dung dịch Ag^+ $1,0 \times 10^{-3}$M.

Tính nồng độ của Ag^+, NH_3 và $[Ag(NH_3)_2]^+$ khi cân bằng :

$$Ag^+_{(aq)} + 2NH_{3(aq)} \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+_{(aq)} \qquad K_4 = 1,6 \times 10^7$$

6–23. Trong công nghệ, người ta biến đổi $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ thành một chất bền hơn là $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ bằng cách trộn 50,0 L dung dịch $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ 0,0020M với 25 L dung dịch NH_3 0,15M.

Hỏi nồng độ $[Zn(H_2O)_4]^{2+}_{(aq)}$ còn lại trong dung dịch là bao nhiêu?

(Hằng số tạo phức $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ là $7,8 \times 10^8$).

Chương 7

PHẢN ỨNG OXI HOÁ – KHỬ

NHỮNG NÉT CHÍNH TRONG CHƯƠNG

§7–1. Một số khái niệm chung

§7–2. Cân bằng phương trình oxi hoá – khử

§7–3. Thế điện cực – Cách xác định

§7–4. Cách sử dụng bảng thế điện cực

– Xét chiều diễn biến của phản ứng oxi hoá – khử

– Xét trạng thái oxi hoá bền của các nguyên tố.

§7–5. Các yếu tố ảnh hưởng đến thế điện cực

§7–6. Các phản ứng hoá học trong pin, acquy

§7–7. Sự điện phân

§7–8. Chuẩn độ oxi hoá – khử

§7–9. Phản ứng oxi hoá – khử trong môi trường khô.

Phản ứng oxi hoá – khử có lẽ là loại phản ứng quan trọng nhất trong tất cả các quá trình hoá học.

Nó bao gồm sự tạo thành các hợp chất từ các đơn chất và ngược lại, tất cả các phản ứng cháy, các phản ứng tạo ra dòng điện trong các pin, các phản ứng xảy ra trong cơ thể ta như sự oxi hoá glucozơ thành khí cacbonic và hơi nước...

Từ xa xưa, người ta đã biết cách biến đổi quặng (oxit kim loại và sunfua kim loại) thành kim loại. Quá trình biến đổi được người phương Tây gọi là *Reduction*. Thuật ngữ này có xuất xứ từ tiếng La tinh Reducere có nghĩa là làm giảm bớt đi. Như vậy thuật ngữ Reduction có nghĩa là quá trình làm giảm một lượng lớn quặng thành một lượng nhỏ kim loại.

Người Trung quốc gọi quá trình đó là *sự hoàn nguyên* : quặng được hoàn nguyên thành kim loại.

Ta gọi quá trình đó là *sự khử* với ý nghĩa là *khử oxi* của oxit kim loại để thành kim loại.

https://tieulun.hopto.org

Chẳng hạn, người cổ La mã đã biết *khử* quặng thiếc thành thiếc bằng cách nung với than.

$$SnO_{2(r)} + 2C_{(r)} \xrightarrow{} \overset{\text{(bị khử thành)}}{Sn_{(r)}} + 2CO_{(k)}$$

hoặc nướng quặng xinnaba trong không khí để thu được thuỷ ngân

$$HgS_{(r)} + O_{2(k)} \rightarrow \overset{\text{(bị khử thành)}}{Hg_{(l)}} + SO_{2(k)}$$

Sự oxi hoá đối lập với *sự khử*: Các kim loại bị han rỉ, bị oxi hoá. Khái niệm về sự oxi hoá cũng đã biết trước đây hàng thế kỉ.

$$Mg_{(r)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow \overset{\text{(bị oxi hoá thành)}}{MgO_{(r)}}$$

$$\underbrace{4Fe_{(r)}}_{} + 3O_{2(k)} \xrightarrow{xH_2O} \overset{\text{(sắt bị oxi hoá thành rỉ)}}{\underbrace{2Fe_2O_3.xH_2O}_{\text{rỉ}}}$$

Thuật ngữ "oxi hoá" bắt nguồn từ sự kết hợp của một chất với oxi, một nguyên tố được tìm ra từ thời Lavoadie (Lavoisier).

§1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CHUNG

1.1. Định nghĩa

Theo định nghĩa truyền thống thì phản ứng oxi hoá – khử là phản ứng xảy ra có kèm theo sự nhường electron và sự nhận electron.

Ví dụ

$$\overset{-1e}{Na} + \frac{1}{2}Cl_2 \rightarrow Na^+Cl^-$$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(r)} \rightarrow Cu_{(r)} + Zn^{2+}_{(aq)}$$

(+2e từ Zn; −2e cho Cu)

Tuy nhiên, có những phản ứng oxi hoá – khử điển hình nhưng không thể cho rằng trong đó thực sự có sự cho electron và sự nhận electron. Chẳng hạn đối với phản ứng :

$$N_{2(k)} + O_{2(k)} \rightarrow 2NO_{(k)}$$

Không thể khẳng định được rằng trong phản ứng này nitơ đã nhường electron cho oxi vì momen lưỡng cực cho phân tử NO chỉ bằng 0,15 Đơbai.

Sau đó người ta đưa ra định nghĩa : phản ứng oxi hoá – khử là phản ứng trong đó có sự chuyển dịch điện tích. Như ta đã biết phản ứng tạo thành HI từ H_2 và I_2 được gọi là phản ứng oxi hoá – khử.

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI \text{ (phản ứng oxi hoá – khử)}$$

– Còn phản ứng phân li HI trong nước thuộc loại phản ứng axit – bazơ.

$$HI \rightarrow H^+ + I^- \text{ (phản ứng phân li axit)}$$

mặc dù ở cả hai trường hợp, sự chuyển dịch điện tích ít ra cũng ở mức độ ngang nhau.

Vì những lí do trên, người ta đưa ra định nghĩa phản ứng oxi hoá – khử một cách khái quát hơn :

Phản ứng oxi hoá – khử là phản ứng trong đó có sự thay đổi số oxi hoá của các nguyên tố (số oxi hoá còn gọi là bậc oxi hoá, mức oxi hoá hay trạng thái oxi hoá).

1.2. Số oxi hoá

Để nhận biết nguyên tử nào mất electron, nguyên tử nào nhận electron trong phản ứng oxi hoá – khử, người ta gán cho mỗi nguyên tử trong phân tử (hay hợp chất ion) một *số oxi hoá* tức là điện tích mà nguyên tử đó có *nếu* electron được chuyển hẳn từ nguyên tử có độ âm điện thấp đến nguyên tử có độ âm điện cao hơn.

Khi sử dụng số oxi hoá của một nguyên tố cần lưu ý rằng đó không phải là những điện tích tồn tại thực sự trên các nguyên tử trong phân tử mà đó chỉ là "hoá trị hình thức", một đại lượng được xác định theo một số quy ước sau :

1. Tổng số đại số số oxi hoá của các nguyên tử trong một tiểu phân (nguyên tử, phân tử, ion) bằng điện tích của tiểu phân đó với *giả định rằng các liên kết trong tiểu phân đều là liên kết ion.*

Như vậy, số oxi hoá của các đơn chất bằng không. Số oxi hoá của các ion đơn bằng điện tích của ion đó.

2. Số oxi hoá của oxi bằng −2 trong tất cả các hợp chất (trừ trường hợp $\overset{-1}{F_2}\overset{+2}{O}$, các peoxit $\overset{+1}{H_2}\overset{-1}{O_2}$, $\overset{+1}{M_2}\overset{-1}{O_2}$)

3. Số oxi hoá của hiđro bằng +1 (trừ trường hợp các hiđrua kim loại kiềm, kiềm thổ $\overset{+1}{M}\overset{-1}{H}$, $\overset{+2}{M}\overset{-1}{H_2}$)

https://tieulun.hopto.org

Tuy có tính chất hình thức, nhưng khái niệm số oxi hoá rất có ích ở chỗ :

– Nó giúp ta nhận biết một phản ứng có phải là phản ứng oxi hoá – khử hay không.

– Nó giúp ta cân bằng phương trình phản ứng oxi hoá – khử bằng phương pháp thăng bằng số oxi hoá.

– Có mối tương quan giữa số oxi hoá và tính chất hoá học của các nguyên tố : ví dụ : tính axit của các ion nguyên tố chuyển tiếp ở trạng thái oxi hoá +2 đều tương tự và yếu hơn tính axit của các ion tương ứng ở trạng thái oxi hoá cao hơn...

Ghi chú : Người ta quy ước dấu của số oxi hoá được đặt trước chữ số , ví dụ : +1, +2, –3, –2 ; dấu của điện tích được đặt sau chữ số. Ví dụ : 1+, 3+, 2–, 3–...

1.3. Một số thuật ngữ có liên quan đến phản ứng oxi hoá – khử

*Sự oxi hoá** *: Là sự mất electron*

Một chất (nguyên tử, phân tử, ion) mất electron : Nó bị oxi hoá. Khi bị oxi hoá, số oxi hoá của một nguyên tố tăng.

Sự khử : Là sự nhận electron.

Một chất nhận electron : Nó bị khử.

Khi bị khử, số oxi hoá của một nguyên tố giảm.

Chất oxi hoá là chất nhận electron (hoặc thu electron).

Chất khử là chất nhường electron (hoặc mất, hoặc cho electron)

Ví dụ :

$$Zn_{(r)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e \qquad \text{Sự oxi hoá}$$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow Cu_{(r)} \qquad \text{Sự khử}$$

mất 2e : nó bị oxi hoá

$$\overset{0}{Zn}_{(r)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + \overset{0}{Cu}_{(r)} \quad \text{phản ứng oxi hoá – khử}$$

nhận 2e : nó bị khử

Trong phản ứng trên :

- Zn kim loại mất electron : nó bị oxi hoá (thành Zn^{2+}).

  Số oxi hoá của Zn tăng từ 0 đến +2.

  Zn mất e, nó là chất khử.

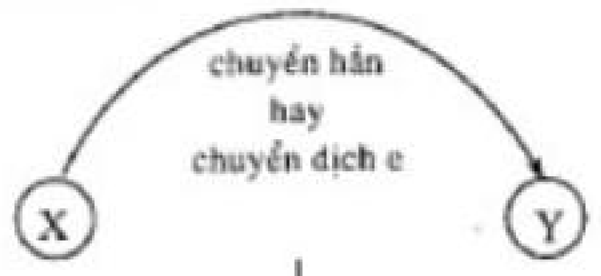
* Sự oxi hoá cũng được gọi là quá trình oxi hoá hay phản ứng oxi hoá. Đối với sự khử cũng được gọi tương tự.

- Ion Cu^{2+} nhận electron : nó bị khử (thành Cu kim loại).

  Số oxi hoá của Cu^{2+} giảm từ +2 đến 0.

  Cu^{2+} nhận e, nó là chất oxi hoá.

BẢNG 7.1. BẢNG TÓM TẮT THUẬT NGỮ TRONG PHẢN ỨNG OXI HOÁ – KHỬ



• X mất e	• Y nhận e
• X bị oxi hoá	• Y bị khử
• Số oxi hoá của X tăng	• Số oxi hoá của Y giảm
• X là chất khử	• Y là chất oxi hoá

– Cặp oxi hoá – khử

Một phản ứng oxi hoá – khử bao giờ cũng gồm hai quá trình *cho* và *nhận* electron. (quá trình oxi hoá và quá trình khử).

Khi một chất khử cho electron thì nó sẽ chuyển thành dạng oxi hoá tương ứng. Ví dụ :

$$\underset{\text{dạng khử}}{Cu} \rightarrow \underset{\text{dạng oxi hoá}}{Cu^{2+}} + 2e \qquad \text{quá trình oxi hoá}$$

Ngược lại, khi chất oxi hoá nhận electron thì nó sẽ chuyển thành dạng khử tương ứng. Ví dụ :

$$\underset{\text{dạng oxi hoá}}{Cl_2} + 2e \rightarrow \underset{\text{dạng khử}}{2Cl^-} \qquad \text{quá trình khử}$$

Trong những điều kiện thích hợp (chẳng hạn khi điện phân $CuCl_2$ nóng chảy) dạng khử lại có thể nhường electron để biến thành dạng oxi hoá tương ứng và dạng oxi hoá lại có thể thu electron để biến thành dạng khử tương ứng. Do đó có thể biểu diễn quá trình biến đổi tương hỗ này bằng phương trình.

$$\text{dạng oxi hoá} + ne \rightleftarrows \text{dạng khử}$$

Dạng oxi hoá và dạng khử có thể biến đổi lẫn nhau trong quá trình oxi hoá – khử hợp lại thành cặp oxi hoá – khử.

https://tieulun.hopto.org

Trong mỗi phản ứng oxi hoá – khử ít nhất có hai cặp oxi hoá – khử tham gia. Trong ví dụ trên, ta có hai cặp oxi hoá – khử

$$Cu^{2+}/Cu \text{ và } Cl_2/2Cl^-$$

(khi viết cặp oxi hoá – khử, người ta quy ước viết dạng oxi hoá lên trên, dạng khử xuống dưới).

Một phản ứng oxi hoá – khử bao giờ cũng gồm hai nửa phản ứng. Một nửa phản ứng là quá trình oxi hoá, một nửa phản ứng là quá trình khử.

Ví dụ :

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$		quá trình khử
$5Fe^{2+} \rightarrow 5Fe^{3+} + 5e$		quá trình oxi hoá
$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$		Phản ứng oxi hoá – khử đầy đủ

Quá trình oxi hoá – khử có sự tham gia của các anion oxiaxit thường phức tạp bởi vì đồng thời với việc trao đổi điện tích còn có sự phá vỡ các liên kết cộng hoá trị giữa nguyên tố tạo axit và oxi, vì vậy các quá trình oxi hoá – khử đó thường diễn ra trong dung dịch axit.

§2. CÂN BẰNG PHƯƠNG TRÌNH PHẢN ỨNG OXI HOÁ – KHỬ

Có nhiều phương pháp cân bằng phương trình phản ứng oxi hoá – khử, tất cả đều dựa theo nguyên lí bảo toàn khối lượng và bảo toàn điện tích.

Có hai phương pháp phổ biến :

– Phương pháp thăng bằng số oxi hoá.

– Phương pháp nửa phản ứng (hay phương pháp ion – electron).

Không nên cho rằng phương pháp nào ưu việt hơn phương pháp nào. Nếu khi cân bằng phương trình mà đã có sẵn các nửa phản ứng, hoặc phản ứng diễn ra trong dung dịch nước – do đó phản ứng giữa các chất điện li oxi hoá – khử cũng là các phản ứng ion – thì dùng phương pháp ion – electron có lợi hơn. Nếu không có các nửa phản ứng đó mà phản ứng lại diễn ra trong môi trường không có nước thì dùng phương pháp thăng bằng số oxi hoá có lợi hơn.

2.1. Phương pháp thăng bằng số oxi hoá

Phương pháp này dựa trên nguyên tắc sau :

Trong phản ứng oxi hoá – khử, tổng số số oxi hoá tăng bằng tổng số số oxi hoá giảm.

Ví dụ 1. Cân bằng phương trình phản ứng sau :

$$Fe_2O_3 + CO \rightarrow Fe + CO_2$$

Bước 1 : Ghi số oxi hoá của những nguyên tố có số oxi hoá thay đổi :

$$\overset{+3}{Fe_2}O_3 + \overset{+2}{C}O \rightarrow \overset{0}{Fe} + \overset{+4}{C}O_2$$

Bước 2. Ghi tổng số số oxi hoá tăng và giảm

$$\overset{+3}{Fe_2}O_3 + \overset{+2}{C}O \rightarrow \overset{0}{Fe} + \overset{+4}{C}O_2 \qquad (C: +2;\ Fe: -3)$$

Bước 3. Tìm hệ số thích hợp sao cho *tổng số số oxi hoá tăng bằng tổng số số oxi hoá giảm*

$$\overset{+3}{Fe_2}O_3 + \overset{+2}{C}O \rightarrow \overset{0}{Fe} + \overset{+4}{C}O_2 \qquad (C: +2(3);\ Fe: -3(2))$$

Bước 4. Đặt hệ số của chất oxi hoá và chất khử vào sơ đồ phản ứng

$$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$$

Thử lại : Ở cả hai vế của phương trình phản ứng đều có

2Fe, 3C, 6O ; điện tích đều bằng không.

Ví dụ 2. Cân bằng phương trình phản ứng :

$$MnO_2 + HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + H_2O.$$

Bước 1. $\overset{+4}{Mn}O_2 + H\overset{-1}{Cl} \rightarrow \overset{+2}{Mn}Cl_2 + \overset{0}{Cl_2} + H_2O$

Bước 2. $\overset{+4}{Mn}O_2 + H\overset{-1}{Cl} \rightarrow \overset{+2}{Mn}Cl_2 + \overset{0}{Cl_2} + H_2O \qquad (Mn: -2;\ Cl: +1)$

Bước 3. $\overset{+4}{Mn}O_2 + H\overset{-1}{Cl} \rightarrow \overset{+2}{Mn}Cl_2 + \overset{0}{Cl_2} + H_2O \qquad (Mn: -2(\times 1);\ Cl: +1(\times 2))$

Bước 4. $\overset{+4}{Mn}O_2 + 2H\overset{-1}{Cl} \rightarrow Mn\overset{-1}{Cl_2} + \overset{0}{Cl_2} + H_2O$

https://tieulun.hopto.org

Nhận xét : Trong phương trình phản ứng trên có hai phân tử HCl, trong đó số oxi hoá của nguyên tố clo không thay đổi, chúng đóng vai trò là chất tạo môi trường. Như vậy trong phương trình trên có hai nguyên tử clo thay đổi số oxi hoá và 2 nguyên tử clo không thay đổi số oxi hoá. Vậy phương trình phản ứng trên được viết như sau :

$$\overset{+4}{Mn}O_2 + 4H\overset{-1}{Cl} \rightarrow \overset{+2}{Mn}\overset{-1}{Cl_2} + \overset{0}{Cl_2} + 2H_2O$$

Thử lại. Cả hai vế của phương trình đều có

1Mn, 4Cl, 2O, 4H ; điện tích đều bằng không.

Trên đây, ta vừa cân bằng phương trình phản ứng oxi hoá – khử bằng phương pháp thăng bằng số oxi hoá. Như mục (1–2) ở trên đã nêu : số oxi hoá của một nguyên tố không phải là điện tích tồn tại thực sự trên các nguyên tử trong phân tử mà chỉ là một đại lượng được xác định theo một số *quy ước* (chứ không phải quy luật của tự nhiên) trong đó coi số oxi hoá của oxi là –2, số oxi hoá của hiđro là +1.

Để minh hoạ cho tính chất hình thức của khái niệm "số oxi hoá" có thể cân bằng các phương trình oxi hoá – khử bằng cách dùng số oxi hoá của oxi và của hiđro khác với quy ước trên.

Ví dụ 3.

Cân bằng phương trình phản ứng giữa ion pemanganat và ion sắt (II) nếu coi số oxi hoá (viết tắt là S.O.) của mangan không đổi và bằng +2, số oxi hoá của hiđro là +1.

$$MnO_4^- + 8H^+ + Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+} + 4H_2O$$

(Chú thích : Phương trình phản ứng trên đã cân bằng khối lượng nhưng chưa cân bằng điện tích)

Giải :

Nếu số oxi hoá của mangan không đổi thì số oxi hoá của oxi đặt là y trong ion MnO_4^- sẽ là :

$$\begin{array}{lllll} (\text{S.O. của Mn}) & + 4(\text{S.O. của O}) & = & (\text{điện tích của ion } MnO_4^-) \\ +2 & + 4\ y & = & -1 \end{array}$$

$$\text{Từ đó} \quad y = -\frac{3}{4}$$

Vì số oxi hoá của oxi trong MnO_4^- bằng $-\frac{3}{4}$ và trong H_2O số oxi hoá của oxi bằng –2. Vậy trong phản ứng, số oxi hoá của oxi giảm đi $\frac{5}{4}$.

$$\begin{array}{lll} \text{Đối với oxi} & 4 \times & \left| -\frac{3}{4} \xrightarrow{-\frac{5}{4}} -2 \right. \\ \text{Đối với sắt} & 5 \times & \left| +2 \xrightarrow{+1} +3 \right. \end{array}$$

Nếu cho rằng trong phản ứng, sự tăng số oxi hoá của các nguyên tử này phải bằng sự giảm số oxi hoá của các nguyên tử khác thì sự thay đổi số oxi hoá của 4 nguyên tử oxi khi chuyển từ MnO_4^- (với số oxi hoá là $-\frac{3}{4}$) sang H_2O (với số oxi hoá là –2) là :

$$4 \times \left(-\frac{5}{4}\right) = -5$$

Như vậy, trong phản ứng phải có 5 nguyên tử sắt tham gia để bù cho sự thay đổi đó : 5(+1) = +5.

Điều đó cho phép viết :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Thử lại : Cả 2 vế của phương trình đều có :

1Mn, 5Fe, 4O, 8H ; 17 (+)

Nếu cân bằng phương trình phản ứng trên theo số oxi hoá thông thường (số oxi hoá của oxi bằng –2, trong phản ứng trên số oxi hoá của oxi không đổi, còn số oxi hoá của mangan thay đổi) thì ta cũng có kết quả như nhau.

Ví dụ 4.

Cân bằng phương trình phản ứng sau :

$$H_2SO_4 + H_2S \rightarrow S_8 + H_2O$$

nếu coi số oxi hoá của oxi bằng $+\frac{3}{2}$.

Giải.

Nếu coi số oxi hoá của oxi bằng $+\frac{3}{2}$ thì số oxi hoá của hiđro phải bằng $-\frac{3}{4}$. (Cần chú ý rằng ta có thể chọn số oxi hoá của oxi một cách tuỳ ý nhưng số oxi hoá của hiđro phải phụ thuộc vào số oxi hoá của oxi đã được chọn để cho phân tử H_2O trung hoà điện. Không thể tuỳ ý lựa chọn đồng thời số oxi hoá của cả hai nguyên tử trong phân tử).

• *Trong phân tử H_2SO_4*, số oxi hoá của O và H đã biết, ta có thể xác định số oxi hoá của S (đặt là x)

$$\begin{array}{lllll} 2(\text{S.O. của H}) & + (\text{S.O. của lưu huỳnh}) & + 4(\text{S.O. của O}) & = 0 \\ 2\left(-\frac{3}{4}\right) & + \quad x & + 4\left(+\frac{3}{2}\right) & = 0 \end{array}$$

$$\text{Từ đó } x = -\frac{9}{2}$$

https://tieulun.hopto.org

• *Trong phân tử H_2S*, số oxi hoá của S bằng :

$$2(\text{S.O. của H}) \quad + \quad (\text{S.O. của S}) \quad = \quad 0$$

$$2\left(-\frac{3}{4}\right) \quad + \quad x \quad = \quad 0$$

$$\text{Từ đó } x = +\frac{3}{2}$$

Trong phản ứng :

$$H_2\overset{-\frac{9}{2}}{S}O_4 + H_2\overset{+\frac{3}{2}}{S} \rightarrow \overset{0}{S}_8 + H_2O$$

Có sự thay đổi oxi hoá như sau :

$$\left|\begin{array}{l} \overset{-\frac{9}{2}}{S} \xrightarrow{+\frac{9}{2}} \overset{0}{S} \\ \overset{+\frac{3}{2}}{S} \xrightarrow{-\frac{3}{2}} \overset{0}{S} \end{array}\right.$$
$3 \times$ (dòng thứ hai)

Để cho tổng số số oxi hoá tăng bằng tổng số số oxi hoá giảm, phải có 3 phân tử H_2S tham gia phản ứng :

$$H_2SO_4 + 3H_2S \rightarrow \frac{1}{2}S_8 + 4H_2O$$

Thử lại : Cả 2 vế của phương trình đều có 4S, 4O, 8H ; Điện tích đều bằng không.

Nếu cân bằng phương trình phản ứng trên theo cách thông thường với số oxi hoá của oxi bằng −2, của hiđro bằng +1, ta cũng sẽ được kết quả như trên.

Tóm lại, qua hai ví dụ trên (ví dụ 3, 4) ta thấy tuy khái niệm số oxi hoá có tính chất hình thức nhưng rất có ích trong việc cân bằng phương trình oxi hoá – khử.

2.2. Phương pháp nửa phản ứng (hay phương pháp ion–electron)

Sự khác nhau chủ yếu giữa phương pháp thăng bằng số oxi hoá và phương pháp nửa phản ứng là ở chỗ.

1. Phương pháp nửa phản ứng chia phương trình phản ứng oxi hoá – khử thành hai nửa phản ứng.

2. Cân bằng khối lượng và cân bằng điện tích đối với mỗi nửa phản ứng.

3. Nhân mỗi nửa phản ứng với một số nào đó để cho *số electron thu được bằng số electron mất đi.*

4. Tổ hợp hai nửa phản ứng thành phản ứng chung.

Phương pháp nửa phản ứng không sử dụng khái niệm số oxi hoá.

Ví dụ 1.

Trong hoá phân tích, người ta chuẩn độ iot tự do bằng dung dịch natri thiosunfat ($Na_2S_2O_3$). Khi đó iot oxi hoá ion $S_2O_3^{2-}$ thành ion tetrathionat $S_4O_6^{2-}$ và bị khử thành ion iodua I^-.

Cân bằng phương trình phản ứng

$$I_2 + S_2O_3^{2-} \rightarrow I^- + S_4O_6^{2-}$$

Giải.

• *Bước 1.* Chia thành hai nửa phản ứng

$$I_2 \rightarrow I^- \qquad\qquad S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-}$$

• *Bước 2.* Cân bằng

a) Khối lượng $\quad I_2 \rightarrow 2I^- \qquad 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-}$

b) Điện tích $\quad I_2 + 2e \rightarrow 2I^- \qquad 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e$

• *Bước 3.* Cả hai nửa phản ứng đều có 2e

• *Bước 4.* Cộng hai nửa phản ứng và loại trừ electron

$$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$$

$$2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e.$$

$$\overline{I_{2(r)} + 2S_2O^{2-}_{3(aq)} \rightarrow 2I^-_{(aq)} + S_4O^{2-}_{6(aq)}}$$

Thử lại. Cả 2 vế đều có 4S, 2I, 6O và điện tích đều bằng 4(−).

Chú ý :

Khi cân bằng phản ứng oxi hoá – khử trong dung dịch nước thường có vấn đề : nước, ion hiđroni (H^+) và ion hiđroxit (OH^-) có thể tham gia phản ứng.

Trong trường hợp đó, cặp H^+ và H_2O (H^+/H_2O) có thể dùng để cân bằng trong dung dịch axit. Cũng tương tự, cặp OH^- và H_2O (OH^-/H_2O) có thể cần thiết để cân bằng các phương trình phản ứng trong dung dịch bazơ.

Bảng sau đây giúp ta sử dụng các cặp H^+/H_2O và OH^-/H_2O khi cân bằng phương trình phản ứng trong dung dịch axit hay bazơ.

https://tieulun.hopto.org

BẢNG 7.2.

	Dạng giầu O	Dạng giầu H	Ion cần cung cấp	Lấy từ	Các sản phẩm khác
Dd. Axit	H_2O	H^+	O^{2-} H^+	• H_2O $(H_2O \rightarrow [O^{2-}] + 2H^+)$ • điền H^+ vào vế thiếu H^+	H^+
Dd. Bazơ	OH^-	H_2O	O^{2-} H^+	$2OH^-$ $[2OH^- \rightarrow [O^{2-}] + H_2O]$ H_2O $[H_2O \rightarrow [H^+] + OH^-]$	H_2O OH^-

Như vậy, trong dung dịch axit, để cân bằng O, thêm H_2O vào vế thiếu O.

trong dung dịch axit, để cân bằng H, thêm H^+ vào vế thiếu H.

trong dung dịch bazơ, để cân bằng O, thêm OH^- vào vế thiếu O.

trong dung dịch bazơ, để cân bằng H, thêm H_2O vào vế thiếu H.

Ví dụ 2. *Cân bằng phương trình phản ứng oxi hoá – khử trong môi trường axit.*

Cân bằng phương trình ion thu gọn đối với phản ứng giữa ion pemanganat với axit oxalic trong *môi trường axit.*

$$MnO^-_{4(aq)} + H_2C_2O_{4(aq)} \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + CO_{2(k)}$$

Giải

Bước 1. Chia thành hai nửa phản ứng :

$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$ $\qquad$ $H_2C_2O_4 \rightarrow CO_2$

Bước 2. Cân bằng

a) Các nguyên tử (trừ O và H)

$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$ $\qquad$ $H_2C_2O_4 \rightarrow 2CO_2 + 2H^+$

Đã cân bằng

b) Cân bằng O (bằng H_2O)

$8H^+ + MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

c) Cân bằng điện tích (bằng e)

$8H^+ + MnO_4^- + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

$H_2C_2O_4 \rightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2e$

Bước 3. Nhân mỗi nửa phản ứng với các hệ số thích hợp để cho tổng số electron mất đi bằng tổng số electron thu được.

$2 \times (8H^+ + MnO_4^- + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O)$ $\qquad$ $5 \times (H_2C_2O_4 \rightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2e)$

Bước 4. Cộng hai nửa phản ứng thành phản ứng chung rồi loại trừ những chất (kể cả electron) cùng có mặt ở cả 2 vế :

$5H_2C_2O_4 \rightarrow 10CO_2 + 10H^+ + 10e$

$10e + 16H^+ + 2MnO_4^- \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O$

$$5H_2C_2O_{4(aq)} + 6H^+_{(aq)} + 2MnO^-_{4(aq)} \rightarrow 10CO_{2(k)} + 2Mn^{2+}_{(aq)} + 8H_2O_{(l)}$$

Thử lại. Cả hai vế của phương trình đều có :

• 2Mn, 28O, 10C và 16H

• điện tích 4(+)

Ví dụ 3.

Cân bằng phương trình phản ứng oxi hoá – khử trong môi trường bazơ.

Cân bằng phương trình ion thu gọn đối với phản ứng giữa ion pemanganat với axit oxalic trong môi trường bazơ.

$$MnO_4^- + C_2O_4^{2-} \rightarrow MnO_2 + CO_3^{2-} \text{ (cacbonat bazơ)}$$

Giải

1. Chia thành hai nửa phản ứng :

$MnO_4^- \rightarrow MnO_2$ $\qquad$ $C_2O_4^{2-} \rightarrow CO_3^{2-}$

2. Cân bằng

a) Các nguyên tử (trừ O và H)

$MnO_4^- \rightarrow MnO_2$ $\qquad$ $C_2O_4^{2-} \rightarrow 2CO_3^{2-}$

b) Nguyên tử (bằng OH^-)

$2H_2O + MnO_4^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$ $\qquad$ $4OH^- + C_2O_4^{2-} \rightarrow 2CO_3^{2-} + 2H_2O$

c) Cân bằng điện tích (bằng e)

$2H_2O + MnO_4^- + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$ $\qquad$ $4OH^- + C_2O_4^{2-} \rightarrow 2CO_3^{2-} + 2H_2O + 2e$

3. Nhân mỗi nửa phản ứng với một số nguyên để tổng số electron mất bằng tổng số electron nhận được.

$2(2H_2O + MnO_4^- + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-)$ $\quad$ $3(4OH^- + C_2O_4^{2-} \rightarrow 2CO_3^{2-} + 2H_2O + 2e)$

https://tieulun.hopto.org

4. Cộng hai nửa phản ứng và loại bỏ các chất cùng có mặt ở 2 vế :

$$4\cancel{H_2O} + 2MnO_4^- + \cancel{6e} \rightarrow 2MnO_2 + \cancel{8OH^-}$$

$$\cancel{12OH^-} + 3C_2O_4^{2-} \rightarrow 6CO_3^{2-} + \cancel{6H_2O} + \cancel{6e}$$

$$2MnO^-_{4(aq)} + 3C_2O^{2-}_{4(aq)} + 4OH^-_{(aq)} \rightarrow 2MnO_{2(r)} + 6CO^{2-}_{3(aq)} + 2H_2O_{(l)}$$

Thử lại. Cả hai vế của phương trình đều có :

- 2Mn, 24O và 4H ;
- điện tích 12(–)

Ví dụ 4.

Cân bằng phương trình phản ứng trong đó Sn(II) khử $Bi(OH)_3$ thành bitmut trong môi trường bazơ :

$$Bi(OH)_{3(r)} + SnO_2^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow Bi_{(r)} + SnO^{2-}_{3(aq)}$$

Giải.

1. Tách thành hai nửa phản ứng :

$Bi(OH)_3 \rightarrow Bi$ $\qquad\qquad$ $SnO_2^{2-} \rightarrow SnO_3^{2-}$

2. Cân bằng :

a) Nguyên tử O (bằng OH^-)

$Bi(OH)_3 \rightarrow Bi + 3OH^-$ $\qquad\qquad$ $2OH^- + SnO_2^{2-} \rightarrow SnO_3^{2-} + H_2O$

b) Cân bằng điện tích (bằng e)

$3e + Bi(OH)_3 \rightarrow Bi + 3OH^-$ $\qquad\qquad$ $2OH^- + SnO_2^{2-} \rightarrow SnO_3^{2-} + H_2O + 2e$

3. Nhân các nửa phản ứng với hệ số thích hợp

$$2(3e + Bi(OH)_3 \rightarrow Bi + 3OH^-)$$

$$3(2OH^- + SnO_2^{2-} \rightarrow SnO_3^{2-} + H_2O + 2e)$$

4. Cộng hai nửa phản ứng và loại bỏ những chất cùng có mặt ở cả 2 vế :

$$\cancel{6e} + 2Bi(OH)_3 \rightarrow 2Bi + \cancel{6OH^-}$$

$$\cancel{6OH^-} + 3SnO_2^{2-} \rightarrow 3SnO_3^{2-} + 3H_2O + \cancel{6e}$$

$$2Bi(OH)_{3(r)} + 3SnO^{2-}_{2(aq)} \rightarrow 2Bi_{(r)} + 3SnO_3^{2-} + 3H_2O_{(l)}$$

Thử lại. Ở 2 vế của phương trình đều có :

- 2Bi, 3Sn, 12O và 6H.
- điện tích 6(–).

Chú ý :

– Để đơn giản cách viết trong quá trình cân bằng đến phương trình phản ứng cuối cùng mới ghi trạng thái của các chất.

– Cách chia ra các bước như trên là để bước đầu làm quen với phương pháp cân bằng phương trình phản ứng oxi hoá – khử. Khi đã quen, không cần phải chia ra từng bước.

§3. THẾ ĐIỆN CỰC

Thước đo độ mạnh của các chất oxi hoá và chất khử.

Khả năng oxi hoá – khử của các chất có liên quan đến năng lượng oxi hoá, ái lực với electron, độ âm điện của các nguyên tố.

Chẳng hạn nguyên tử flo(F) có độ âm điện lớn, là chất nhận electron rất mạnh và vì phân tử flo (F_2) rất dễ bị phân li để tạo thành nguyên tử F nên ta có thể hiểu tại sao flo là chất oxi hoá mãnh liệt.

Clo(Cl_2) là chất có độ âm điện nhỏ hơn, phân tử clo lại bền hơn nên clo là chất oxi hoá yếu hơn flo...

Tiếc thay, ta không thể dự đoán gì về khả năng oxi hoá của các anion oxiaxit như MnO_4^-, ClO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$...

Về các chất khử cũng có thể phán đoán tương tự.

Ví dụ các kim loại kiềm và kiềm thổ là những chất khử rất tốt. Có thể dựa vào dãy hoạt động hoá học của các kim loại (thường được gọi là dãy Bêkêtốp – tên một nhà hoá học Nga đã có công thiết lập dãy này) để xét đoán khả năng khử của các kim loại khác nhau theo thứ tự tính khử giảm dần.

K, Na, Ca, Mg, Al, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Pt, Au.

Tuy vậy, tất cả những điều vừa nói trên chỉ là những phán đoán định tính, vừa không đầy đủ, vừa thiếu chính xác.

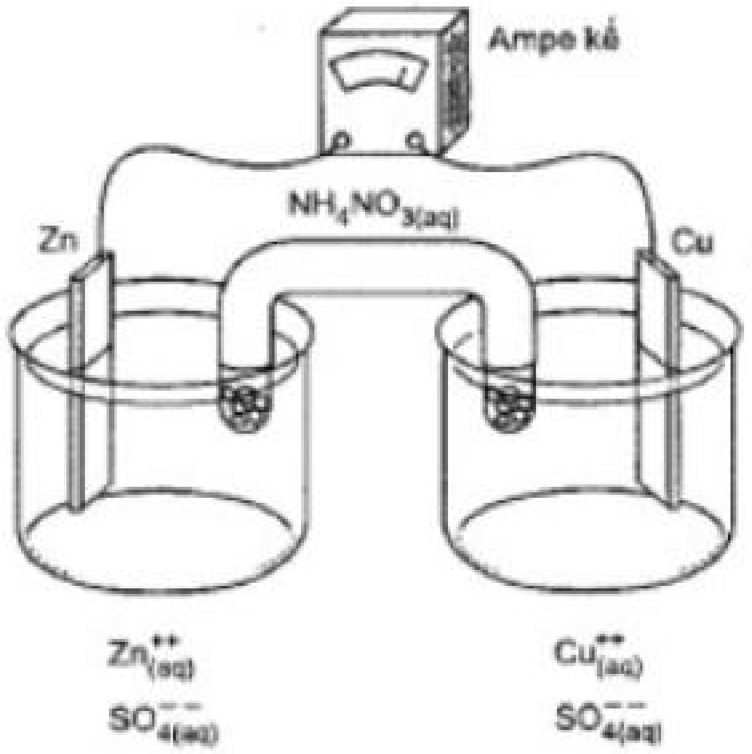
Để đánh giá định lượng độ mạnh của các chất oxi hoá và chất khử trong dung dịch nước, người ta dựa vào đại lượng thế điện cực của chúng.

3.1. Khái niệm về phản ứng điện cực

Một trong những đặc trưng đáng chú ý nhất của phản ứng oxi hoá – khử là phản ứng có thể xảy ra trong khi các chất tham gia phản ứng không cần phải tiếp xúc trực tiếp với nhau, mà chỉ cần nối với nhau bằng một mạch (một dây dẫn và một cầu nối).

https://tieulun.hopto.org

Hình vẽ dưới đây minh hoạ cho một pin dựa trên cơ sở phản ứng giữa kẽm kim loại và ion đồng (II).



Hình 7.1. Một pin điện

– Ngăn điện cực

Pin gồm hai cốc thuỷ tinh, một cốc đựng dung dịch ion Cu^{2+} và một điện cực đồng ; một cốc đựng dung dịch ion Zn^{2+} và một điện cực kẽm. Mỗi cốc là một ngăn điện cực (đôi khi cũng gọi tắt là một điện cực).

– Cầu nối

Người ta nối hai dung dịch bằng một ống chữ U bên trong chứa thạch được tẩm dung dịch bão hoà của một chất điện li (thường là NH_4NO_3, KCl, KNO_3 hoặc Na_2SO_4). Hai đầu ống chữ U đều được nút bằng một lớp xốp thường là bông thuỷ tinh để anion (NO_3^-, Cl^- hay SO_4^{2-}) có thể đi qua. Ống chữ U được gọi là cầu nối hay cầu muối.

Khi nối hai điện cực kim loại với nhau (mắc xen vào giữa là một ampe kế hay một von kế) người ta thấy ngay bằng chứng là phản ứng hoá học đã xảy ra. Điện cực kẽm bắt đầu tan và đồng kết tủa trên bề mặt thanh đồng. Dung dịch Zn^{2+} ngày càng đậm đặc và dung dịch Cu^{2+} mỗi lúc một loãng dần (màu xanh nhạt dần).

Kim ampe kế cho thấy dòng electron di chuyển từ điện cực Zn, đi qua mạch ngoài đến điện cực Cu.

Điều gì đã xảy ra trong mỗi cốc thuỷ tinh ?

– Khi các electron rời điện cực kẽm thì kẽm kim loại tan, các ion Zn^{2+} được tạo thành :

$$Zn_{(r)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e \quad \text{(ở điện cực kẽm)}$$

– Khi các electron đến điện cực đồng thì các ion Cu^{2+} nhận lấy, biến thành đồng kim loại lắng xuống.

$$2e + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Cu_{(r)} \qquad \text{(ở điện cực đồng)}$$

Vai trò của cầu nối

Các ion Zn^{2+} được tạo thành khi electron rời điện cực Zn, quá trình đó tạo ra điện tích dương trong cốc bên trái. Cũng tương tự như vậy, các electron đến điện cực Cu và phản ứng với các ion Cu^{2+}, qua đó tạo ra điện tích âm trong cốc bên phải.

Vai trò của cầu nối là ngăn cản sự tích tụ điện tích trong mỗi cốc bằng cách cho các ion âm rời cốc bên phải khuyếch tán qua cầu và thâm nhập vào cốc bên trái*. Đồng thời các ion dương có thể khuyếch tán từ trái qua phải. Như vậy, cầu nối giữ trung hoà điện tích trong chất điện phân khi pin làm việc.

Nếu sự trao đổi ion bằng cách khuyếch tán không được thực hiện, điện tích tích tụ lại trong các cốc ngăn cản ngay tức khắc dòng lưu thông của các electron và phản ứng oxi hoá – khử bị ngừng lại.

Như vậy, cầu nối không tham gia vào phản ứng hoá học nhưng cần thiết cho sự vận hành của pin.

Phân tích sự vận hành của pin nói trên, ta đi đến một kết luận hiển nhiên rằng phản ứng oxi hoá – khử có thể chia thành hai phản ứng điện cực (hay hai bán phản ứng, hay hai nửa phản ứng) như sau :

$$Zn_{(r)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e \qquad \text{phản ứng oxi hoá}$$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow Cu_{(r)} \qquad \text{phản ứng khử}$$

$$Zn_{(r)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(r)} \qquad \text{phản ứng oxi hoá – khử}$$

Ghi chú : Nếu phản ứng trên được thực hiện bằng cách nhúng trực tiếp thanh kẽm vào dung dịch Cu^{2+} thì kết quả về mặt hoá học cũng như trên nhưng ở đây, các ion Cu^{2+} nhận trực tiếp electron do Zn cung cấp khi tiếp xúc với kẽm mà không đi qua dây dẫn ngoài, không tạo ra được một dòng electron, không có dòng điện.

Người ta có thể thực hiện nhiều phản ứng oxi hoá – khử khác làm cơ sở cho pin (phản ứng hoá học làm cơ sở cho pin được gọi là mạch điện hoá học). Tất cả các pin đều vận hành theo cách tương tự như pin Zn/Cu ta mô tả ở trên.

* Sự di chuyển của các điện tích âm (cả electron và anion) trong pin theo một chu trình : các electron đi chuyển từ chất khử (Zn), qua mạch ngoài đến chất oxi hoá (Cu^{2+}), các ion âm khép kín mạch qua cầu muối (từ dung dịch Cu^{2+} đến dung dịch Zn^{2+}).

https://tieulun.hopto.org

– Phản ứng oxi hoá – khử làm cơ sở cho pin phải là phản ứng tự diễn biến.

– Phải có mạch ngoài để electron thực hiện được công có ích.

– Phải có cầu muối để các ion lưu thông giữa các ngăn điện cực.

Khi nghiên cứu sự vận hành của pin, cần nhớ rằng :

Sự oxi hoá bao giờ cũng xảy ra ở *anôt* của một pin điện hoá.

Sự khử bao giờ cũng xảy ra ở *catôt**.

Hơn nữa vì electron được sinh ra ở anôt của pin nên *anôt* mang điện *âm*, còn *catôt* mang điện *dương*.

Để mô tả pin một cách ngắn gọn, người ta thường dùng sơ đồ sau :

Sơ đồ pin (hay sơ đồ mạch điện hoá)

Ví dụ pin kẽm đồng :

$$Zn \mid Zn^{2+}_{(aq)}\ (C) \parallel Cu^{2+}_{(aq)}\ (C) \mid Cu$$

cụ thể dùng muối $ZnSO_4$, $CuSO_4$ thì viết :

$$Zn \mid ZnSO_4(C) \parallel CuSO_4\ (C) \mid Cu.$$

Quy ước các kí hiệu trong sơ đồ pin.

– Vạch thẳng đứng | chỉ ranh giới giữa hai pha : Pha rắn kim loại và pha lỏng dung dịch.

– Hai vạch thẳng đứng || chỉ ranh giới giữa hai pha lỏng liên hệ với nhau bằng một cầu nối.

– Chữ C chỉ nồng độ dung dịch muối được dùng trong mạch điện hoá đó.

3.2. Thế của pin (hay điện áp của pin, hay sức điện động của pin), kí hiệu là E_{pin}.

Phần trên ta đã dùng những đặc trưng định tính của pin điện hoá để chỉ ra nguồn gốc của khái niệm phản ứng điện cực (hay bán phản ứng).

Trong phần này ta xét kĩ hơn các quá trình xảy ra trong pin để thấy : *làm thế nào để so sánh định lượng độ mạnh của các chất oxi hoá và chất khử.*

3.2.1. Pin hoạt động như thế nào ?

Vì sao khi đóng mạch, electron lại di chuyển từ điện cực kẽm sang điện cực đồng ?

* Để giúp cho dễ nhớ, cần lưu ý rằng

Từ *anôt* và oxi hoá đều bắt đầu bằng một *nguyên âm* (a và o)

Từ *catôt* và *khử* đều bắt đầu bằng một *phụ âm* (c và k)

Chức năng của pin là chuyển hoá sự biến đổi năng lượng tự do của một phản ứng hoá học tự diễn biến ($\Delta G_{p.ư} < 0$) thành động năng của electron di chuyển qua mạch ngoài (năng lượng dòng điện).

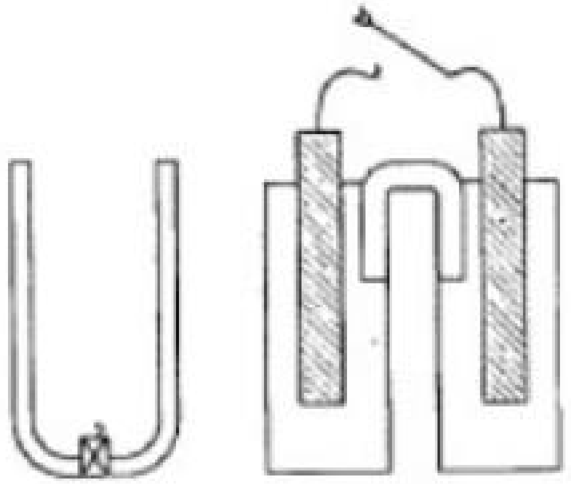
Ta có thể mắc một bóng điện trên mạch hay nhìn vào vôn kế để có thể thấy pin kẽm–đồng sinh ra dòng điện khi đóng mạch.

Khi mạch hở, không có phản ứng nào xảy ra, không có dòng điện. Trong mỗi ngăn điện cực (mỗi bán phản ứng), điện cực kim loại nằm cân bằng với ion kim loại trong chất điện giải và electron nằm bên trong kim loại :

$$Zn_{(r)} \rightleftarrows Zn^{2+}_{(aq)} + 2e \text{ (trong kẽm kim loại)}$$

$$Cu_{(r)} \rightleftarrows Cu^{2+}_{(aq)} + 2e \text{ (trong đồng kim loại)}$$

Theo chiều của phản ứng tự diễn biến ta biết rằng Zn dễ cho electron hơn Cu, nó là chất khử mạnh hơn. Như vậy, so với đồng, vị trí cân bằng của bán phản ứng kẽm nằm xa hơn về bên phải : kẽm sản ra nhiều electron hơn đồng. Ta có thể nghĩ rằng electron trong điện cực kẽm có "áp suất" mạnh hơn là "áp suất" của electron trong điện cực đồng ; thế năng lớn hơn (điện thế lớn hơn) sẵn sàng "đẩy" electron qua mạch.



Hình 7.2. Dòng electron và dòng nước. (Phần ghi trong dấu ngoặc là đối với dòng electron).

Có sự tương đồng giữa "áp suất" của electron và áp suất của nước.

Một ống hình chữ U (1 pin điện) chia làm 2 nhánh (2 ngăn điện cực) bởi một khoá ống nước (1 công tắc điện) và 2 nhánh chứa nước ở độ cao khác nhau (2 ngăn điện cực chứa 2 bán phản ứng có điện thế khác nhau).

Mở khoá (đóng công tắc điện), các độ cao khác nhau (điện thế khác nhau) bị san bằng do nước chảy từ cao xuống thấp (vì electron di chuyển sinh ra dòng điện).

Hiệu số điện thế có tính chất gì đấy giống với áp suất vì nó là thước đo áp suất hay lực đẩy electron qua hệ.

Khi đóng mạch, electron di chuyển từ điện cực Zn, sang điện cực Cu để san bằng áp suất electron đó (san bằng điện thế).

Sự dịch chuyển electron làm phá vỡ cân bằng ở mỗi điện cực : bán phản ứng kẽm chuyển dịch về bên phải để hồi phục lại số electron đã chuyển đi còn bán phản ứng đồng chuyển dịch về bên trái để tiêu thụ số electron được chuyển vào.

Như vậy, *phản ứng tự diễn biến là do có sự khác nhau về khả năng cho electron của các kim loại và khả năng di chuyển của electron qua mạch.*

3.2.2. Thế của pin (E_{pin})

Trong pin kẽm – đồng xét ở trên, electron được sinh ra ở anôt (Zn) và được "đẩy" sang catôt (Cu) là do các điện cực có thế khác nhau.

Hiệu số điện thế giữa hai điện cực là *thế* của pin (còn gọi là *điện áp* hay *sức điện động*).

Đơn vị của thế là gì ?

https://tieulun.hopto.org

Như ta đã biết, công điện được thực hiện khi điện tích di chuyển giữa hai điện cực có điện thế khác nhau.

Nếu 1 culông điện tích di chuyển giữa hai điện cực của một pin mà sản ra một công là 1 jun thì người ta nói rằng *thế* của pin là 1 von

1 von (V) = 1 jun/culông = 1 J/C

Thế chuẩn của pin, E_{pin}.

Thực nghiệm cho biết, thế của pin phụ thuộc vào nồng độ của các chất phản ứng và vào nhiệt độ khi pin làm việc.

Để so sánh thế của các pin khác nhau, người ta dùng *thế chuẩn của pin* (kí hiệu là E^o_{pin}) khi thế được đo ở nhiệt độ được chọn làm chuẩn (thường là 25°C hay 298K) và *mọi thành phần của pin đều ở trạng thái chuẩn* : nồng độ 1M đối với các dung dịch, 1 atm nếu là chất khí, là chất rắn nguyên chất đối với các điện cực.

Khi pin kẽm–đồng làm việc ở điều kiện chuẩn tức là $[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 1M$, các điện cực là Zn và Cu nguyên chất, nhiệt độ tiến hành phản ứng là 298K thì thế chuẩn của pin là 1,10 V.

$$Zn_{(r)} + Cu^{2+}(aq, 1M) \rightarrow Zn^{2+}(aq, 1M) + Cu_{(r)} \qquad E^o_{pin} = 1,10\ V$$

Thế chuẩn của pin là một đại lượng rất quan trọng, nó cho ta biết nhiều điều.

Trước hết, E^o_{pin} xác định *công* do pin thực hiện khi nó làm việc trong điều kiện chuẩn.

Khi dòng điện có cường độ I đi qua một thế hiệu E^o trong thời gian t, nó sẽ thực hiện một công điện bằng :

$$E^o \times I \times t = \text{công điện}$$

Vì tích của cường độ dòng điện với thời gian bằng điện lượng đã qua ta có :

$$E^o \times q = \text{công điện}.$$

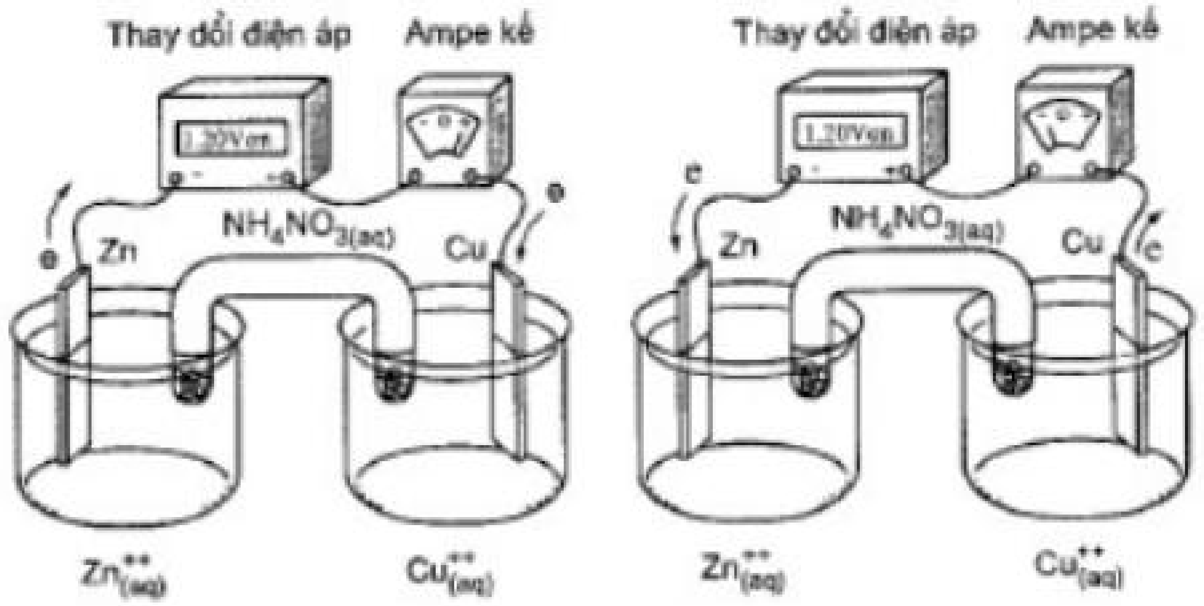
Như vậy, công do một pin điện hoá thực hiện bằng tích của thế của nó với điện lượng nó có thể cung cấp.

Khi pin làm việc trong điều kiện chuẩn, thế của nó chỉ phụ thuộc bản chất hoá học của các chất phản ứng và sản phẩm. Mặt khác, điện lượng q mà một pin có thể cung cấp phụ thuộc vào lượng các chất tham gia phản ứng chứ không phụ thuộc nồng độ.

Như vậy, trong số các yếu tố quy định khả năng sinh công của một pin điện hoá, *chỉ có thế của pin* $\left(E^o_{pin}\right)$ *là có liên hệ với bản chất hoá học của các chất tham gia phản ứng.*

Ý nghĩa quan trọng nhất của thế chuẩn của pin đối với phản ứng oxi hoá – khử là nó *có thể dùng làm thước đo (định lượng) khuynh hướng của các chất phản ứng tác dụng với nhau để tạo thành sản phẩm phản ứng* (tất cả đều ở điều kiện chuẩn)

Hình 7.3 dưới đây cho thấy ý nghĩa của điều đó như sau :



Hình 7.3

(a) Điện áp của dòng điện ngoài ngược chiều và nhỏ hơn sức điện động của pin. Dòng electron chuyển động theo chiều kim đồng hồ.

(b) Điện áp của dòng điện ngoài vượt quá sức điện động của pin, dòng e chuyển ngược lại.

Người ta mắc một pin chuẩn kẽm–đồng có $E^o = 1,10$ V với một nguồn điện có điện áp thay đổi, một điện kế chỉ chiều của electron.

– Khi điện áp thay đổi có *điện thế thấp hơn 1,10 V*, điện kế cho thấy dòng electron di chuyển từ điện cực kẽm, qua mạch ngoài, đến điện cực đồng. Như vậy, trong điều kiện đó, phản ứng tự diễn biến là :

$$Zn_{(r)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Cu_{(r)} + Zn^{2+}_{(aq)}.$$

Tất cả đều diễn ra như khi nối hai điện cực bằng một dây dẫn hay khi nhúng trực tiếp kẽm kim loại vào một dung dịch ion Cu^{2+}.

– Khi tăng *điện áp tới 1,10 V*, không có dòng điện qua điện kế và không có phản ứng nào xảy ra : một động lực bên ngoài bằng và ngược chiều đã triệt tiêu động lực hoá học biến đổi các chất phản ứng thành sản phẩm.

– Khi *điện áp tăng hơn nữa tới khi lớn hơn 1,10 V*, điện kế cho thấy chiều của dòng electron đã đổi ngược lại và đi *từ* điện cực đồng *đến* điện cực kẽm : kết quả là Cu chuyển thành ion Cu^{2+} và các ion Zn^{2+} chuyển thành Zn kim loại, phản ứng sẽ là :

$$Cu_{(r)} + Zn^{2+}_{(aq)} \rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(r)}$$

https://tieulun.hopto.org

Như vậy, có thể coi *thế của pin như là thước đo động lực hoá học của phản ứng* bởi vì khi đối lập với một động lực lớn hơn, phản ứng tự diễn biến của pin bị đổi chiều và xảy ra *sự điện phân*.

Tuy nhiên, cần nhớ rằng, thế chuẩn của pin chỉ cho biết khuynh hướng của các chất phản ứng – ở điều kiện chuẩn – biến đổi thành sản phẩm – cũng ở điều kiện chuẩn – ở các trạng thái khác không phải chuẩn thì động lực hoá học của các chất phản ứng và sản phẩm sẽ khác.

Ở trên ta đã nói về độ lớn của E^o_{pin}, bây giờ ta đề cập đến dấu của E^o_{pin}.

Dấu của thế chuẩn của pin (Dấu của E^o_{pin}).

Nếu một phản ứng tự diễn biến theo *chiều từ trái sang phải* (chiều ta viết phản ứng), người ta quy định E^o_{pin} *có dấu dương* như trong phản ứng :

$$Zn_{(r)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(r)} \qquad E^o_{pin} = +1,10\ V.$$

Nếu chiều của phản ứng tự diễn biến từ phải sang trái, người ta quy định E^o_{pin} có dấu âm :

$$Cu_{(r)} + Zn^{2+}_{(aq)} \rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(r)} \qquad E^o_{pin} = -1,10\ V.$$

Có thể nói rằng *E^o càng dương, phản ứng càng có khuynh hướng chuyển từ trái sang phải.*

Trong trường hợp pin kẽm–đồng, giá trị E^o cho biết khuynh hướng của kẽm nhường electron cho các ion đồng và khuynh hướng của các ion đồng là nhận các electron hay nói khác đi E^o_{pin} *biểu thị đồng thời khả năng khử của kẽm kim loại và khả năng oxi hoá của ion đồng* (cũng có nghĩa là E^o_{pin} cho biết đồng thời độ mạnh của cả chất oxi hoá và chất khử).

Tuy nhiên, muốn so sánh độ mạnh của các chất oxi hoá và chất khử khác nhau, ta cần biết *thế chuẩn của mỗi điện cực* hơn là biết thế chuẩn của cả pin.

Tất cả mọi giá trị E^o_{pin} có thể coi là tổng thế điện cực của hai phản ứng điện cực trong pin. Vì mọi pin đều bao gồm hai phản ứng điện cực nên ta chỉ có thể đo *tổng* thế điện cực của hai nửa phản ứng đó chứ không bao giờ có thể đo được giá trị tuyệt đối của mỗi thế điện cực.

Tuy nhiên, có thể làm được điều đó nếu ta gán tuỳ ý cho một phản ứng điện cực đặc biệt một thế điện cực là *không*.

Cách làm này cũng tương tự như cách chọn Greenwich ở nước Anh có *kinh tuyến là không* (kinh tuyến gốc). Mặc dù ta chỉ có thể đo sự chênh lệch kinh tuyến nhưng khi đã *gán* cho một điểm một kinh tuyến xác định thì tất cả các điểm khác đều có một giá trị xác định.

Vì thế, người ta quy ước gán cho phản ứng điện cực hiđro/ion hiđro một thế điện cực $E^o_{H_2/2H^+}$ bằng không von khi các chất phản ứng và sản phẩm phản ứng đều ở điều kiện chuẩn.

$$H_2(k,\ 1atm) \rightarrow 2H^+_{(aq,\ 1M)} + 2e \qquad E^o_{H_2/2H^+} = 0,00\ V$$

3.2.3. Thế điện cực chuẩn (hay thế bán phản ứng chuẩn, $E^o_{1/2\ phản\ ứng}$)

Thế điện cực chuẩn là thế của bán phản ứng khi tất cả các thành phần của ngăn điện cực đều ở điều kiện chuẩn.

Thế ứng với quá trình khử là *thế khử*, nó đặc trưng định lượng cho khả năng thu electron của dạng oxi hoá để trở thành dạng khử.

$$\text{dạng oxi hoá} + ne \rightleftarrows \text{dạng khử} \qquad E^o_{khử}\ (\text{thế khử})$$

Thế ứng với quá trình oxi hoá là *thế oxi hoá*, nó đặc trưng định lượng cho khả năng nhường electron của dạng khử để chuyển thành dạng oxi hoá.

$$\text{dạng khử} \rightleftarrows \text{dạng oxi hoá} + ne \qquad E^o_{oxi\ hoá}\ (\text{thế oxi hoá})$$

Thế oxi hoá và thế khử của một cặp oxi hoá – khử bằng nhau về độ lớn và ngược dấu nhau.

Ví dụ :

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e \rightleftarrows Zn_{(r)} \qquad E^o_{kh} = -0,76\ V$$

$$Zn_{(r)} \rightleftarrows Zn^{2+}_{(aq)} + 2e \qquad E^o_{ox} = +0,76\ V$$

Điều quan trọng cần phải nhớ là *khi đổi chiều phản ứng cần phải đổi dấu của thế.*

Theo quy ước, *thế điện cực chuẩn bao giờ cũng quy về thế của bán phản ứng khử* (tức là thế khử)

Chẳng hạn đối với pin kẽm – đồng, thế điện cực chuẩn của kẽm ($E^o_{Zn/Zn^{2+}}$, ngăn anôt) và thế điện cực chuẩn của đồng ($E^o_{Cu/Cu^{2+}}$, ngăn catôt) đều quy về thế khử.

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e \rightleftarrows Zn_{(r)} \quad E^o_{Zn/Zn^{2+}} \quad (E^o_{anôt})\ [\text{phản ứng khử}]$$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e \rightleftarrows Cu_{(r)} \quad E^o_{Cu/Cu^{2+}} \quad (E^o_{catôt})\ [\text{phản ứng khử}]$$

https://tieulun.hopto.org

Vì trong pin, có sự *oxi hoá* kẽm ở anôt chứ không phải là sự *khử* ion Zn^{2+}, cho nên ta đổi chiều bán phản ứng và đổi dấu của thế bán phản ứng.

$Zn_{(r)} \rightleftarrows Zn^{2+}_{(aq)} + 2e \quad -E^o_{Zn/Zn^{2+}} \quad (-E^o_{anôt})$ [phản ứng oxi hoá]

$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e \rightleftarrows Cu_{(r)} \quad E^o_{Cu/Cu^{2+}} \quad E^o_{catôt}$ [phản ứng khử]

Phản ứng ox/kh chung là tổng của hai bán phản ứng trên, cho nên thế tiêu chuẩn của pin là *tổng* của hai thế bán phản ứng đó.

$$Zn_{(r)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(r)}$$

$$E^o_{pin} = E^o_{Cu/Cu^{2+}} + (-E^o_{Zn/Zn^{2+}}) = E^o_{Cu/Cu^{2+}} - E^o_{Zn/Zn^{2+}}.$$

Ta có thể khái quát kết quả trên đối với bất cứ pin điện hoá nào. *Thế chuẩn của pin bằng hiệu của thế điện cực chuẩn của catôt và thế điện chuẩn của anôt.*

a) $\boxed{E^o_{pin} = E^o_{catôt} - E^o_{anôt}}$

Theo quy ước thì trong sơ đồ pin, catôt được đặt bên phải, anôt được đặt bên trái nên IUPAC quy ước :

b) $\boxed{E^o_{pin} = E^o_f - E^o_t}$

- E_f là thế của điện cực bên phải (tức là catôt).
- E_t là thế của điện cực bên trái (tức là anôt).

Vì catôt là chất oxi hoá, anôt là chất khử nên cũng có thể viết.

c) $\boxed{E^o_{pin} = E^o_{ox} - E^o_{kh}}$

a), b), c) chỉ là ba cách kí hiệu khác nhau của cùng công thức tính thế của pin từ thế của các điện cực.

3.2.4. Cách xác định thế điện cực chuẩn

Muốn xác định thế của một điện cực, người ta lắp một pin gồm có điện cực hiđro chuẩn (điện cực so sánh) và điện cực mà ta muốn xác định thế. Vì thế của điện cực so sánh $E^o_{so\ sánh} = 0$, E^o_{pin} đo được cho phép ta tìm được $E^o_{chưa\ biết}$.

– Điện cực hiđro tiêu chuẩn

Điện cực gồm 1 dây platin (Pt) trên bề mặt được mạ platin (gọi là muội Pt để tăng bề mặt) tiếp xúc với một luồng khí hiđro có áp suất không đổi là 1 atm, được nhúng vào dung dịch axit có nồng độ H_3O^+ bằng 1 mol/L.

Sơ đồ điện cực hiđro tiêu chuẩn được viết như sau :

$$Pt, H_2\ (k, 1atm) \mid 2H^+\ (aq, 1M)$$

(dấu phẩy, chỉ ranh giới giữa pha rắn Pt và pha khí H_2)

Theo quy ước, thế điện cực hiđro tiêu chuẩn bằng không.

$$E^o_{H_2/2H^+} = 0{,}00\ V \text{ hay } E^o_{so\ sánh} = 0{,}00\ V$$

Cần chú ý rằng dù ta viết bán phản ứng là quá trình oxi hoá hay quá trình khử thì thế chuẩn của bán phản ứng vẫn là 0,00 V.

$2H^+\ (aq, 1M) + 2e \rightarrow H_2(k, 1atm) \qquad E^o_{so\ sánh} = 0{,}00\ V$

$H_2(k, 1atm) \rightarrow 2H^+\ (aq, 1M) + 2e \qquad -E^o_{so\ sánh} = 0{,}00\ V.$

Bây giờ ta lắp một pin gồm có điện cực hiđro chuẩn và điện cực mà ta muốn xác định thế.

- Khi H_2 *bị oxi hoá* thì điện cực hiđro chuẩn là *anôt*

$$E^o_{pin} = E^o_{catôt} - E^o_{anôt} = E^o_{chưa\ biết} - E^o_{so\ sánh}$$

$$= E^o_{chưa\ biết} - 0{,}00V = E^o_{chưa\ biết}$$

- Khi H^+ *bị khử* thì điện cực hiđro chuẩn là *catôt*

$$E^o_{pin} = E^o_{catôt} - E^o_{anôt} = E^o_{so\ sánh} - E^o_{chưa\ biết}$$

$$= 0{,}00V - E^o_{chưa\ biết} = -E^o_{chưa\ biết}.$$

Bằng cách đó, tất cả các thế điện cực chuẩn đều là *tương đối* so với thế điện cực chuẩn so sánh.

– Thế điện cực chuẩn của kẽm, $E^o_{Zn/Zn^{2+}}$

Người ta lắp một pin gồm điện cực kẽm và điện cực so sánh hiđro. Điện cực kẽm là âm so với điện cực chuẩn hiđro, như vậy ta biết Zn bị *oxi hoá ở anôt*. Von kế cho thấy $E^o_{pin} = +0{,}76$ V, và ta dùng trị số đó để tìm thế điện cực chưa biết của kẽm ($E^o_{Zn/Zn^{2+}}$)

$2H^+_{(aq)} + 2e$	$\rightarrow$	$H_2(k, 1atm)$	$E^o_{so\ sánh} = 0{,}00$ V [catôt, khử]
$Zn_{(r)}$	$\rightarrow$	$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e$	$E^o_{Zn/Zn^{2+}} = ?$ [anôt, oxi hoá]
$Zn_{(r)} + 2H^+_{(aq)}$	$\rightarrow$	$Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(k)}$	$E^o_{pin} = +0{,}76$ V

https://tieulun.hopto.org

$$E^o_{pin} = E^o_{catôt} - E^o_{anôt} = E^o_{so\ sánh} - E^o_{Zn/Zn^{2+}}$$

$$E^o_{Zn/Zn^{2+}} = E^o_{so\ sánh} - E^o_{pin}$$

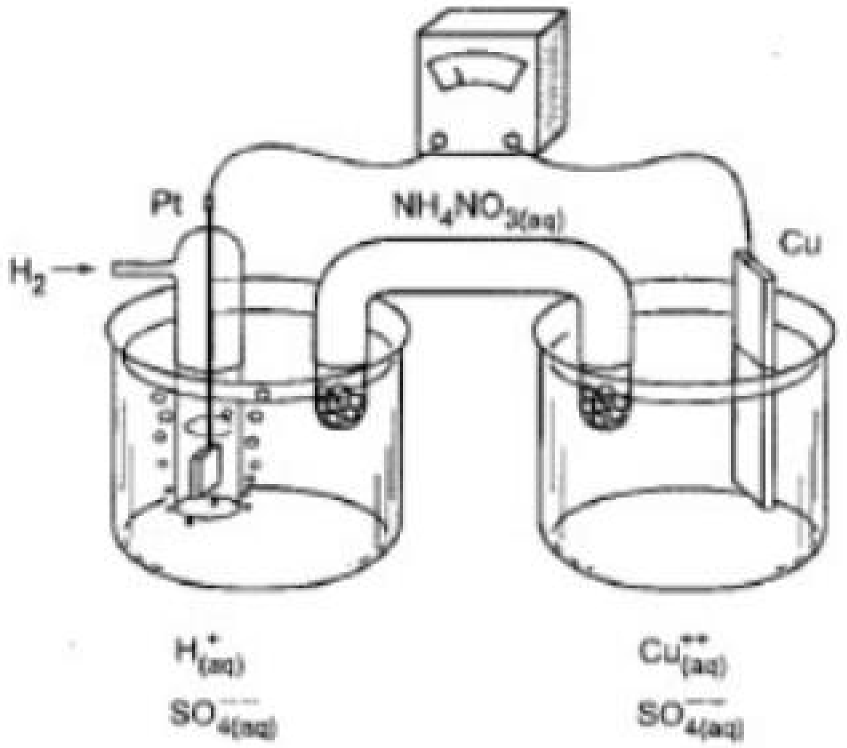
$$= 0,00\ V - 0,76\ V = -0,76\ V$$

Thế điện cực chuẩn của kẽm là –0,76 V. Như vậy :

$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow Zn_{(r)}$ $E^o_{Zn/Zn^{2+}} = -0,76$ V (thế khử chuẩn)

và $Zn_{(r)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e$ $-E^o_{Zn/Zn^{2+}} = +0,76$ V (thế oxi hoá chuẩn)

– Thế điện cực chuẩn của đồng, $E^o_{Cu/Cu^{2+}}$



Hình 7.4. Một pin điện trong đó điện cực bên trái là điện cực hidro.

Lắp điện cực $E^o_{Cu/Cu^{2+}}$ với điện cực hiđro chuẩn $H_2/2H^+$

Quan sát thấy nồng độ ion Cu^{2+} giảm dần và tạo thành Cu kim loại. Kết quả thực nghiệm chứng tỏ Cu^{2+} bị khử và H_2 phải là nguồn cung cấp electron (chất khử)

Vì chất khử H_2 bị *oxi hoá* thành $2H^+$, điều đó có nghĩa là điện cực $H_2/2H^+$ là *anôt* (mang điện âm).

Vì các ion Cu^{2+} bị *khử*, vậy điện cực Cu/Cu^{2+} là *catôt* (mang điện dương).

Von kế cho biết thế của pin $E^o_{pin} = +0,34$ V.

Phương trình phản ứng xảy ra như sau :

$H_{2(k)} \rightarrow 2H^+_{(aq)} + 2e$ $E^o_{so\ sánh}$ [anôt, oxi]

$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow Cu_{(r)}$ $E^o_{Cu/Cu^{2+}}$ [catôt, khử]

$H_{2(k)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow 2H^+_{(aq)} + Cu_{(r)}$ $E^o_{pin} = +0,34$ V

$$E^o_{pin} = E^o_{catôt} - E^o_{anôt} = E^o_{Cu/Cu^{2+}} - E^o_{so\ sánh}$$

$$E^o_{Cu/Cu^{2+}} = E^o_{pin} + E^o_{so\ sánh} = +0,34\ V + 0,00\ V = +0,34\ V.$$

Vậy thế điện cực chuẩn của đồng là : $E^o_{Cu/Cu^{2+}} = +0,34$ V, (thế khử chuẩn)

Chú ý.

Khi đã biết thế của pin và thế của một trong hai điện cực, có thể tính được thế của điện cực kia.

Ví dụ 1. Biết thế chuẩn của pin kẽm–đồng là 1,10 V, thế chuẩn của điện cực kẽm $E^o_{Zn/Zn^{2+}} = -0,76$V, vậy thế chuẩn của điện cực đồng là :

$$E^o_{pin} = E^o_{catôt} - E^o_{anôt} = E^o_{Cu/Cu^{2+}} - E^o_{Zn/Zn^{2+}}$$

$$E^o_{Cu/Cu^{2+}} = E^o_{pin} + E^o_{Zn/Zn^{2+}} = 1,10V + (-0,76\ V) = +0,34\ V.$$

Ví dụ 2. Phản ứng sau đây là cơ sở của một pin có thế chuẩn là 1,83 V :

$$Br_{2(aq)} + Zn_{(r)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2Br^-_{(aq)}$$

Tính thế oxi hoá chuẩn của phản ứng oxi hoá Br^- thành Br_2. Cho biết thế khử chuẩn của kẽm là –0,76 V.

Giải : $Zn_{(r)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e$ $E^o_{Zn/Zn^{2+}} = -0,76$ V [ox]

$Br_{2(aq)} + 2e \rightarrow 2Br^-_{(aq)}$ $E^o_{2Br^-/Br_2} = ?$ [kh]

Trong pin, sự oxi hoá xảy ra ở anôt, sự khử ở catôt. Vậy :

$$E^o_{pin} = E^o_{catot} - E^o_{anot} = E^o_{2Br^-/Br_2} - E^o_{Zn/Zn^{2+}}$$

$$E^o_{2Br^-/Br_2} = E^o_{pin} + E^o_{Zn/Zn^{2+}} = 1,83\ V + (-0,76\ V) = 1,07\ V.$$

Ta có : $Br_{2(aq)} + 2e \rightarrow 2Br^-_{(aq)}$ $E^o_{2Br^-/Br_2} = 1,07$ V

Thế khử chuẩn của brom là 1,07 V.

Thế oxi hoá chuẩn của brom bằng thế khử chuẩn của brom về độ lớn và ngược dấu.

$2Br^-_{(aq)} \rightarrow Br_{2(aq)} + 2e$ $E^o_{Br_2/2Br^-} = -1,07$ V

3.2.5. Độ mạnh tương đối của các chất oxi hoá và chất khử

Bảng thế điện cực chuẩn.

Khi nghiên cứu các pin kẽm–đồng, kẽm–hiđro, đồng–hiđro ta thấy có ba chất oxi hoá là Cu^{2+}, H^+ và Zn^{2+}. Có thể sắp xếp độ mạnh tương đối của chúng bằng cách viết các bán phản ứng khử như sau :

$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e \rightleftarrows Zn_{(r)}$ $E^o = -0,76$ V

$2H^+_{(aq)} + 2e \rightleftarrows H_{2(k)}$ $E^o = 0,00$ V

$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e \rightleftarrows Cu_{(r)}$ $E^o = +0,34$ V.

https://tieulun.hopto.org

Giá trị của E^o càng dương, phản ứng khử càng có khuynh hướng xảy ra mạnh hơn và ngược lại.

Như vậy, ion Cu^{2+} nhận 2e dễ hơn ion $2H^+$ và ion $2H^+$ nhận dễ hơn ion Zn^{2+}. Ta nói : Khả năng oxi hoá của ion Cu^{2+} mạnh hơn ion H^+ và ion H^+ mạnh hơn ion Zn^{2+} hay ion Cu^{2+} là chất oxi hoá mạnh hơn ion H^+ và ion H^+ là chất oxi hoá mạnh hơn ion Zn^{2+}.

$$Cu^{2+} > H^+ > Zn^{2+}$$

Hơn nữa, vì khi đổi chiều phản ứng thì dấu của thế cũng thay đổi, như vậy ta cũng có thể sắp xếp ba chất trên theo độ mạnh của chất khử

$$Zn > H_2 > Cu.$$

Bằng cách làm tương tự như trên, ta có thể lập một bảng các bán phản ứng khử và sắp xếp *theo thứ tự thế điện cực chuẩn tăng dần* (từ âm nhất đến dương nhất).

Như vậy, *theo chiều từ trên xuống, độ mạnh của chất oxi hoá* (chất phản ứng ở vế trái) *tăng dần và độ mạnh của chất khử* (sản phẩm ở vế phải) *giảm dần* : F_2 là chất oxi hoá mạnh nhất và Li (kim loại) là chất khử mạnh nhất.

BẢNG 7.3. THẾ KHỬ CHUẨN Ở 25°C

Bán phản ứng				E^o (Von)
Li^+	+ e	⇄	Li	−3,045
Na^+	+ e	⇄	Na	−2,714
Mg^{++}	+ e	⇄	Mg	−2,37
Al^{3+}	+ 3e	⇄	Al	−1,66
Mn^{++}	+ 2e	⇄	Mn	−1,18
Zn^{++}	+ 2e	⇄	Zn	−0,763
Cr^{+3}	+ 3e	⇄	Cr	−0,74
Fe^{++}	+ 2e	⇄	Fe	−0,44
Cd^{++}	+ 2e	⇄	Cd	−0,402
Co^{++}	+ 2e	⇄	Co	−0,277
Ni^{++}	+ 2e	⇄	Ni	−0,250
Sn^{++}	+ 2e	⇄	Sn	−0,136
Pb^{++}	+ 2e	⇄	Pb	−0,126
$2H^+$	+ 2e	⇄	H_2	0,00
Cu^{++}	+ 2e	⇄	Cu	0,34
$Fe(CN)_6^{-3}$	+ e	⇄	$Fe(CN)_4^{-4}$	0,48

Bán phản ứng				E^o (Von)
I_2	+ 2e	⇄	$2I^-$	0,536
$O_2 + 2H^+$	+ 2e	⇄	H_2O_2	0,682
Fe^{+3}	+ e	⇄	Fe^{++}	0,771
Hg_2^{++}	+ 2e	⇄	2Hg	0,789
Ag^+	+ e	⇄	Ag	0,799
$2Hg^{++}$	+ 2e	⇄	Hg_2^{++}	0,920
$Cr_2O_7^= + 14H^+$	+ 6e	⇄	$2Cr^{+3} + 7H_2O$	1,33
Cl_2	+ 2e	⇄	$2Cl^-$	1,36
$MnO_4^- + 8H^+$	+ 5e	⇄	$Mn^{++} + 4H_2O$	1,51
Ce^{+4}	+ e	⇄	Ce^{+3}	1,61
$O_3 + 2H^+$	+ 2e	⇄	$O_2 + H_2O$	2,07
F_2	+ 2e	⇄	$2F^-$	2,65

* Xem thêm bảng 7 – xếp cuối chương.

Khi sử dụng cần chú ý :

• Tất cả các giá trị đều tương đối so với thế điện cực hiđro tiêu chuẩn (điện cực so sánh).

$$2H^+_{(aq,1M)} + 2e \rightleftarrows H_2(k,1atm) \qquad E^o_{so\ sánh} = 0,00\ V$$

• Theo quy ước, các bán phản ứng đều được viết dưới *dạng khử* nghĩa là tất cả *các chất phản ứng* (vế trái phương trình) *đều là chất oxi hoá* và *tất cả sản phẩm* (vế phải phương trình) *đều là chất khử.*

• Trị số đại số của thế điện cực là thước đo (định lượng) khuynh hướng *thực hiện phản ứng từ trái sang phải.* (E^o càng dương phản ứng càng có khả năng xảy ra theo chiều thuận)

• Khi đổi chiều phản ứng, E^o vẫn có cùng độ lớn nhưng ngược dấu.

• Các bán phản ứng đều được ghi với hai mũi tên ngược chiều vì các bán phản ứng có thể là phản ứng khử, có thể là phản ứng oxi hoá (nghĩa là có thể xảy ra ở catôt hay ở anôt) tuỳ thuộc vào điều kiện phản ứng và thế điện cực của bán phản ứng khác.

• Bảng được sắp xếp *theo thứ tự chất oxi hoá mạnh dần và chất khử yếu dần theo chiều từ trên xuống dưới.*

Như vậy, $F_{2(k)}$ là chất oxi hoá mạnh nhất (có trị số E^o lớn nhất) và $F^-_{(aq)}$ là chất khử yếu nhất.

https://tieulun.hopto.org

Cũng tương tự, $Li^+_{(aq)}$ là chất oxi hoá yếu nhất (có trị số E^o nhỏ nhất) và $Li_{(r)}$ là chất khử mạnh nhất.

Ta có thể liên hệ với sự tương tự của cặp axit – bazơ liên hợp.

Một axit mạnh tạo ra một bazơ liên hợp yếu (và ngược lại) cũng như một chất oxi hoá mạnh tạo ra một chất khử yếu (và ngược lại).

Điều này có liên hệ chặt chẽ với tính chất hoá học của các nguyên tố. Chẳng hạn F_2 là một phi kim mạnh nhất và dạng tồn tại điển hình là F^-. Vì F_2 dễ nhận electron nhất nên nó là chất oxi hoá mạnh nhất (có E^o cao nhất). Cũng tương tự, Li là một kim loại mạnh, có năng lượng ion hoá thấp và dạng tồn tại điển hình là Li^+. Vì nó dễ bị oxi hoá (mất electron), nó phải là một chất khử mạnh (có E^o thấp, âm).

Bảng thế điện cực chẳng những là một phương tiện để so sánh một cách định lượng độ mạnh yếu của các chất oxi hoá và chất khử, nó còn là một kho thông tin phong phú về tính chất hoá học của các nguyên tố.

Từ trị số thế điện cực của 50 bán phản ứng, có thể tính được sức điện động của (50 × 49)/2 phản ứng oxi hoá – khử.

Phần sau ta sẽ đề cập đến cách sử dụng bảng thế điện cực.

§4. CÁCH SỬ DỤNG BẢNG THẾ ĐIỆN CỰC

4.1. Dự đoán chiều tự diễn biến của một phản ứng oxi hoá – khử

Một trong những ứng dụng quan trọng của thế điện cực là *cho phép dự đoán xem một phản ứng oxi hoá – khử cho trước có khả năng tự diễn biến hay không.*

Một phản ứng oxi hoá – khử có khả năng tự diễn biến là do có sự chênh lệch nhau về thế khử của các chất tham gia phản ứng, nhờ đó mà electron có thể tự dịch chuyển từ chất nọ đến chất kia. Chiều của phản ứng oxi hoá – khử phụ thuộc vào giá trị thế khử của các hệ tương ứng.

Về mặt nhiệt động học, các phản ứng hoá học (bao gồm các phản ứng oxi hoá – khử) chỉ có thể tự diễn biến khi có sự giảm năng lượng tự do.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$$

Nếu có những dữ kiện thực nghiệm đối với ΔH và ΔS thì có thể dễ dàng xác định được sự biến thiên năng lượng tự do ΔG của phản ứng theo phương trình trên. Song đối với nhiều trường hợp, ta không có những dữ kiện đó.

Mặt khác, đối với phản ứng oxi hoá – khử có mối quan hệ trực tiếp giữa sự biến thiên năng lượng tự do ΔG của phản ứng và sức điện động của pin (hay thế của phản ứng oxi hoá – khử làm cơ sở cho pin).

4.1.1. Mối quan hệ giữa $\Delta G^o_{p.ư}$ và E^o_{pin}

Đối với các phản ứng thuận nghịch (chẳng hạn các phản ứng trong pin) ở điều kiện nhiệt độ và áp suất không đổi, ta có :

$$\Delta G = -W_{max} \qquad W_{max} \text{ là công có ích cực đại} \qquad (1)$$

Như ta đã biết, khi một điện tích di chuyển giữa hai điện cực có thế hiệu khác nhau thì sẽ thực hiện một công điện. Trong trường hợp của pin thì công có ích chính là công điện thực hiện bởi hệ.

Trong mục (3.2.2), ta lại biết rằng công do một pin điện hoá thực hiện bằng tích số thế của pin (E_{pin}) với điện lượng (q) di chuyển qua pin.

$$W = q \times E_{pin}$$

Nếu năng lượng không mất đi để đốt nóng các bộ phận của pin thì công đó là công cực đại W_{max} và vì công do hệ thực hiện lên môi trường nên có dấu âm.

$$W_{max} = -q \times E_{pin} \qquad (2)$$

Điện tích q di chuyển qua pin bằng số mol electron (n) trao đổi trong phương trình phản ứng oxi hoá – khử đã cân bằng nhân với điện tích của một mol electron (kí hiệu là F).

$$q = nF \qquad (3)$$

Thay vào phương trình trên, ta có :

$$W_{max} = -nF\,E_{pin} \qquad (4)$$

Điện tích một mol electron là một hằng số và gọi là số Faraday (F) để tôn vinh nhà khoa học Anh là Michael Faraday đã có nhiều cống hiến trong lĩnh vực điện hoá.

$$1\,F = \frac{96485\,C}{mole} \; (*)$$

Vì 1V = 1 J/C, ta có 1C = 1 J/V

và $F = 9{,}65 \times 10^4 \dfrac{J}{V.mole}$

Tổ hợp các biểu thức về công cực đại (1) và (4) ta có

$$\Delta G = -nF\,E_{pin} \qquad (6)$$

(*) Điện tích được tạo nên bởi điện tích của các electron riêng rẽ.
- 1 culông (C) là điện tích của $6{,}24 \times 10^{18}$ electron
- điện tích của 1 electron = $1{,}6 \times 10^{-19}$ C
- điện tích của 1 mol electron : $6{,}023 \times 10^{23} \times 1{,}6 \times 10^{-19}$ C = 96485 C

https://tieulun.hopto.org

Nếu mọi thành phần của pin đều ở trạng thái chuẩn, ta có :

$$\Delta G^o = -nFE^o_{pin}.$$

Ví dụ :

Thế chuẩn của pin kẽm – đồng là 1,10 V ở 25 °C. Tính sự biến đổi năng lượng tự do chuẩn của phản ứng oxi hoá – khử làm cơ sở cho pin

$$Zn_{(r)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(r)} \qquad E^o_{pin} = 1,10\ V$$

Giải.

$$\Delta G^o = -nFE^o_{pin}$$

$$Zn_{(r)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e$$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow Cu_{(r)}$$

Trong phản ứng trên có 2 mol electron trao đổi (n = 2)

$$\Delta G^o = -2mol \times \frac{9,65\times10^4\ J}{V.mol} \times 1,10\ V = -212000\ J$$

$$\Delta G^o = -212\ kJ.$$

4.1.2. Dự đoán chiều tự diễn biến của một phản ứng oxi hoá – khử

Ví dụ : Xét xem phản ứng nào sau đây tự diễn biến trong điều kiện chuẩn. Tính sự biến đổi năng lượng tự do chuẩn của mỗi phản ứng.

a) $Al_{(r)} + 3Ag^+_{(aq)} \rightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 3Ag_{(r)}$

b) $2Al_{(r)} + 3Sn^{4+}_{(aq)} \rightarrow 2Al^{3+}_{(aq)} + 3Sn^{2+}_{(aq)}$

c) $Cd^{2+}_{(aq)} + Cu_{(r)} \rightarrow Cd_{(r)} + Cu^{2+}_{(aq)}$.

Giải

a) Tra bảng thế điện cực, ta có các trị số thế khử chuẩn của các cặp Ag^+/Ag và Al^{3+}/Al

Tất cả các phản ứng oxi hoá – khử đều có thể viết theo cách cộng hai nửa phản ứng, một quá trình oxi hoá và một quá trình khử. Cần lưu ý rằng vì tất cả các nửa phản ứng ghi trong bảng thế điện cực đều ứng với quá trình khử nên một trong hai quá trình phải viết theo chiều ngược lại và khi đổi chiều của phản ứng đồng thời phải đổi dấu của thế điện cực.

Quá trình khử :	3 ×	$Ag^+_{(aq)} + e \rightleftarrows Ag_{(r)}$		$E^o = 0,8\ V$
Quá trình oxi hoá		$Al_{(r)} \rightleftarrows Al^{3+}_{(aq)} + 3e$		$E^o = 1,66\ V$
		$3Ag^+_{(aq)} + Al_{(r)} \rightleftarrows 3Ag_{(r)} + Al^{3+}_{(aq)}$		$E^o_{pin} = 2,46\ V$

$\Delta G^o = -nFE^o_{pin}$; $E^o_{pin} > 0 \rightarrow \Delta G^o < 0 \rightarrow$ phản ứng tự diễn biến theo chiều thuận.

Tính ΔG^o của phản ứng : $\Delta G^o = -nFE^o_{pin}$ • Số electron trao đổi : n = 3 mol

• $F = \dfrac{96.500\ J}{V.mol}$

• $E^o_{pin} = 2,46\ V$

$$\Delta G^o = -3mol \times \frac{96500\ J}{V.mol} \times 2,46\ V = 712170\ J$$

$$= 712,17\ kJ.$$

Chú ý : Trong mục (3.2.3), thế chuẩn của pin được tính theo công thức :

$$E^o_{pin} = E^o_{catôt} - E^o_{anôt}.$$

Vì catôt là chất oxi hoá, anôt là chất khử nên có thể viết.

$E^o_{pin} = E^o_{ox} - E^o_{kh}$. $\quad E^o_{ox}$: thế khử của chất oxi hoá

E^o_{kh} : thế khử của chất khử.

Trong phản ứng trên

$$Al_{(r)} + 3Ag^+_{(aq)} \rightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 3Ag_{(r)}$$

thì Ag^+ là chất oxi hoá, Al là chất khử nên

$$E^o_{pin} = E^o_{Ag^+/Ag} - E^o_{Al^{3+}/Al}$$

E^o_{pin} là thế của phản ứng ox/kh làm cơ sở cho pin

$$E^o_{p.ư} = 0,80 - (-1,66) = 2,46\ V$$

b) $2Al_{(r)} + 3Sn^{4+}_{(aq)} \rightarrow 2Al^{3+}_{(aq)} + 3Sn^{2+}$.

$$E^o_{p.ư} = E^o_{ox} - E^o_{kh}$$

$$= E^o_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} - E^o_{Al^{3+}/Al} = 0,15 - (-1,66) = 1,81\ V$$

$\Delta G^o = -nFE^o_{p.ư}$; $E^o_{p.ư} > 0 \rightarrow \Delta G^o < 0$ phản ứng tự diễn biến theo chiều thuận.

Tính $\Delta G^o_{p.ư}$

$\Delta G^o = -nFE^o$ (n = 6 mol e)

$= -6 \times 96500 \times 1,81 = 1047990$ J hay 1047, 99 kJ.

https://tieulun.hopto.org

c) $Cd^{2+}_{(aq)} + Cu_{(r)} \rightarrow Cd_{(r)} + Cu^{2+}_{(aq)}$

$$E^o_{p.ứ} = E^o_{Cd^{2+}/Cd} - E^o_{Cu^{2+}/Cu}$$

$$= -0,40 - (0,34) = -0,74 \text{ V}$$

$\Delta G^o_{p.ứ} = - nFE^o_{p.ứ}$: $E^o_{p.ứ} < 0 \rightarrow \Delta G^o > 0$ phản ứng diễn biến theo chiều ngược lại

$\Delta G^o = - 2 \times 96500 \times (- 0,74) = 1435,92$ kJ.

Nhận xét

Qua ví dụ về 3 phản ứng trên ta thấy :

Khi tính thế của phản ứng chung (thế của pin), không cần để ý đến số electron tham gia phản ứng bởi vì thế của các bán phản ứng đã *quy về đối với một electron*. Vì vậy, ta có thể sử dụng trực tiếp thế của các bán phản ứng ghi trong bảng thế điện cực mà không phải nhân với hệ số khi cân bằng phản ứng chung.

Trong biểu thức $\Delta G = - nFE$ thì ΔG là một đại lượng biểu thị sự thay đổi năng lượng tự do của hệ, nó phụ thuộc vào lượng chất tham gia phản ứng.

Đối với bán phản ứng $Ag^+_{(aq)} + e \rightleftarrows Ag_{(r)}$, nếu chỉ có 1 mol electron tham gia phản ứng thì :

$$\Delta G^o_1 = - 1\, FE^o$$

Nếu ta nhân với hệ số 3, thì :

$$\Delta G^o_2 = 3\,\Delta G^o_1 = -3FE^o$$

Tuy nhiên trong cả hai trường hợp ta đều có.

$$E^o = \frac{-\Delta G^o_1}{1F} = \frac{-3\Delta G^o_1}{3F} = \frac{-\Delta G^o_1}{1F}$$

Như vậy, ΔG là một đại lượng khuyếch độ : khi số electron tham gia phản ứng oxi hoá – khử thay đổi, ΔG của phản ứng thay đổi.

Còn *thế (E_{pin}) là thước đo khuynh hướng thực hiện phản ứng* chứ không phải là độ đo dự trữ năng lượng của hệ, *thế là một đại lượng cường độ* (tương tự như áp suất, nhiệt độ...)

Qua các ví dụ trên ta thấy, dựa vào bảng thế điện cực chuẩn trong đó có ghi các bán phản ứng và các thế tương ứng có thể *dự đoán được chiều* của mọi phản ứng bằng cách tổ hợp hai bán phản ứng bất kì có trong bảng (cần lưu ý là phải đổi chiều của một trong hai bán phản ứng và đổi dấu của thế) ; và hơn nữa, còn có thể *xác định được mức độ diễn biến* (hằng số cân bằng) của các phản ứng đó.

4.2. Tính hằng số cân bằng của một phản ứng oxi hoá – khử

4.2.1. Mối quan hệ giữa thế của pin và hằng số cân bằng (của phản ứng oxi hoá – khử làm cơ sở cho pin)

Trong chương 2, mục (2.4.6) : Năng lượng tự do và hằng số cân bằng ta đã biết hệ thức

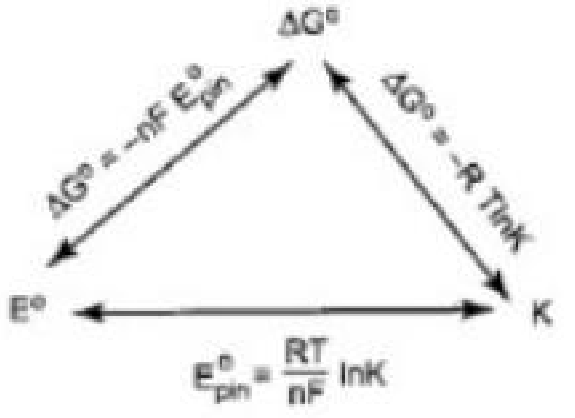
$$\Delta G^o = - RTlnK.$$

Thay giá trị $\Delta G^o = - nFE^o_{pin}$ vào hệ thức trên, ta có :

$$- nFE^o_{pin} = - RTlnK.$$

hay $$E^o_{pin} = \frac{RT}{nF} lnK.$$

Như vậy, có mối liên hệ giữa thế của pin (E^o_{pin}), sự biến đổi năng lượng tự do của phản ứng oxi hoá – khử làm cơ sở cho pin (ΔG^o) và hằng số cân bằng của phản ứng đó $_{(K)}$.



BẢNG 7.4

ΔG^o	K	E^o_{pin}	Phản ứng ở điều kiện chuẩn
< 0	> 1	> 0	tự diễn biến
0	1	0	cân bằng
> 0	< 1	< 0	không tự diễn biến

Trở lại hệ thức : $E^o_{pin} = \frac{RT}{nF} lnK$

Thay các giá trị của hằng số R và F và nếu pin làm việc ở 25 °C (298 K) ta có dạng giản đơn của phương trình liên hệ giữa E^o_{pin} và K.

Khi có n mol electron trao đổi trong phương trình phản ứng oxi hoá – khử :

$$E^o_{pin} = \frac{RT}{nF} lnK = \frac{8,31\frac{J}{K.\,mol}\times 298\,K}{n\times 96500\frac{J}{V.\,mol}} lnK = \frac{0,0257V}{n} lnK$$

https://tieulun.hopto.org

Nhân với 2,303 để chuyển từ ln (logarit tự nhiên) sang log (logarit thập phân) :

$$E^o_{pin} = \frac{0,0592\,V}{n}\log K \rightarrow \log K = \frac{nE^o_{pin}}{0,059V} \text{ (ở 25 °C)}$$

$$K = 10^{nE^o/0,059V}$$

hoặc $K = 10^{nE^o/0,059}$ (nếu E^o không ghi kèm đơn vị V)

Ví dụ 1.

Chỉ có thể đẩy bạc ra khỏi dung dịch.

$$Pb_{(r)} + 2Ag^+_{(aq)} \rightarrow Pb^{2+}_{(aq)} + 2Ag_{(r)}$$

Bạc là sản phẩm phụ có giá trị trong công nghiệp tách chì từ quặng.

Tính hằng số cân bằng K và ΔG^o của phản ứng ở 25 °C

Giải

Tra bảng thế điện cực ta có :

(1) $Ag^+_{(aq)} + e \rightarrow Ag_{(r)}$ $E^o = 0,8$ V

(2) $Pb^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow Pb_{(r)}$ $E^o = -0,13$ V

Phản ứng chì đẩy bạc ra khỏi dung dịch :

$2Ag^+_{(aq)} + e \rightarrow 2Ag_{(r)}$ $E^o = 0,8$ V

$Pb_{(r)} \rightarrow Pb^{2+}_{(aq)} + 2e$ $E^o = 0,13$ V

$Pb_{(r)} + 2Ag^+_{(aq)} \rightarrow Pb^{2+}_{(aq)} + 2Ag_{(r)}$ $E^o_{pin} = 0,93$ V

• Tính K

$$E^o_{pin} = \frac{0,0592V}{n}\lg K.$$

Theo phương trình phản ứng trên thì có 2 mol electron trao đổi n = 2

$$E^o_{pin} = \frac{0,0592\,V}{2}\lg K = 0,93\text{ V},$$

Vậy $\lg K = \frac{0,93\,V \times 2}{0,0592\,V} = 31,42$ và $K = 2,6 \times 10^{31}$

• Tính ΔG^o

$$\Delta G^o = -nFE^o_{pin} = -2\text{ mol} \times \frac{96,5\text{ kJ}}{\text{V.mol}} \times 0,93\text{ V} = 1,8 \times 10^2\text{ kJ}.$$

Chú ý : Bài tập trên có thể trình bày ngắn gọn như sau :

Tính thế của pin $E^o_{pin} = E^o_{ox} - E^o_{kh}$

$$E^o_{pin} = E^o_{Ag^+/Ag} - E^o_{Pb^{2+}/Pb} = 0,80 - (-0,13) = 0,93\text{ V}$$

Tính K : $K = 10^{nE^o/0,059} = 10^{\frac{2\times0,93}{0,059}} = 10^{1,86/0,059}$

$K = 10^{31,5}$ hay $K = 2,6 \times 10^{31}$.

Tính ΔG^o

$$\Delta G^o = -nFE^o = -2 \times 96.500 \times 0,93$$

$$= 1,8 \times 10^5\text{ J hay } 1,8 \times 10^2\text{ kJ}$$

Ví dụ 2

Tính hằng số cân bằng đối với phản ứng

$$2Fe^{3+}_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} \rightarrow 2Fe^{2+}_{(aq)} + I_{2(aq)}$$

Giải

Tra bảng thế điện cực ta có :

$Fe^{3+}_{(aq)} + e \rightleftarrows Fe^{2+}_{(aq)}$ $E^o = 0,771$ V

$I_{2(aq)} + 2e \rightleftarrows 2I^-_{(aq)}$ $E^o = 0,536$ V

Trong phản ứng trên Fe^{3+} là chất oxi hoá, I^- là chất khử.

$$E^o_{pin} = E^o_{ox} - E^o_{kh} = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^o_{I_2/2I^-}$$

$$= 0,771 - 0,536 = 0,235\text{ V}$$

$$K = 10^{nE^o/0,059} = 10^{2\times0,235/0,059} = 9,3 \times 10^7.$$

Nhận xét

Qua hai ví dụ trên ta thấy hệ thức $K = 10^{nE^o_{pin}/0,059}$ quan trọng ở chỗ nó cho ta biết quan hệ chính xác giữa hằng số cân bằng K và thế chuẩn của phản ứng E^o là hai tiêu chuẩn được dùng để đo khuynh hướng diễn biến của phản ứng.

E^o dương, K lớn hơn đơn vị. • ($E^o > 0 \rightarrow K > 1$) phản ứng tự diễn biến.

E^o càng dương, K càng lớn • phản ứng càng có khuynh hướng diễn biến mạnh mẽ

Hai tiêu chuẩn đó rất phù hợp với nhau.

4.3. Dự đoán độ bền tương đối của các trạng thái oxi hoá khác nhau của một nguyên tố

4.3.1. Tính thế của một bán phản ứng khi bán phản ứng đó là tổ hợp của hai hay nhiều bán phản ứng khác

Ví dụ 1

Tính thế của bán phản ứng :

(3) $Tl^{3+}_{(aq)} + 3e \rightleftarrows Tl_{(r)}$ $E^o_3 = ?$

https://tieulun.hopto.org

Theo bảng thế điện cực thì :

(1) $Tl^{+}_{(aq)} + e \rightleftarrows Tl_{(r)}$ $\qquad E^o_1 = -0,336$ V

(2) $Tl^{3+}_{(aq)} + 2e \rightleftarrows Tl^{+}_{(aq)}$ $\qquad E^o_2 = 1,250$ V

Giải.

Bán phản ứng (3) là tổ hợp của bán phản ứng (1) và (2)

(1) $Tl^{+}_{(aq)} + e \rightleftharpoons Tl(r)$ $\qquad E^o_1 = -0,336$ V

(2) $Tl^{3+}_{(aq)} + 2e \rightleftharpoons Tl^{+}_{(aq)}$ $\qquad E^o_2 = 1,250$ V.

(3) $Tl^{3+}_{(aq)} + 3e \rightleftarrows Tl_{(r)}$ $\qquad E^o_3 = ?$

Như trên đã nêu, thế là một đại lượng cường độ, không thể cộng lại được, còn ΔG của phản ứng là một đại lượng có cộng tính, khi số electron tham gia phản ứng thay đổi, ΔG cũng thay đổi theo.

Vì vậy, muốn tính thế của bán phản ứng (3) từ thế của bán phản ứng (1) và (2) ta làm như sau :

Trước hết, ta tính ΔG^o đối với mỗi bán phản ứng

$$\Delta G^o_1 = -1 \times F \times (-0,336\ V)$$

$$\Delta G^o_2 = -2 \times F \times 1,250\ V$$

$$\Delta G^o_3 = \Delta G^o_1 + \Delta G^o_2 = -2,16F$$

Vì $\quad \Delta G^o_3 = -nFE^o_3 = -3FE^o_3 = -2,16F$

Vậy $\quad E^o_3 = \dfrac{-2,16F}{-3F} = +0,720$ V

Ghi chú :

Ghi *thế khử chuẩn* đối với một số hợp chất của một nguyên tố, chẳng hạn Tl, theo thứ tự số oxi hoá giảm dần theo sơ đồ

$$Tl^{3+} \xrightarrow{1,250} Tl^{+} \xrightarrow{-0,336} Tl$$

0,720

Sơ đồ trên ghi tóm tắt ba bán phản ứng khử (1), (2), (3) ta nêu trong ví dụ vừa xét với thế khử chuẩn của từng bán phản ứng.

Sơ đồ đó gọi là sơ đồ Latimer.

Có thể xếp các hợp chất theo thứ tự số oxi hoá tăng dần, khi đó thế ghi trên sơ đồ sẽ là thế oxi hoá, cụ thể là :

$$Tl \xrightarrow{+0,336} Tl^{+} \xrightarrow{-1,250} Tl^{3+}$$

−0,720

Ví dụ 2.

Cho biết :

$$MnO_4^- \xrightarrow{1,7} Mn^{IV} \xrightarrow{1,2} Mn^{2+} \xrightarrow{-1,18} Mn$$

Tính thế khử chuẩn của bán phản ứng :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^o = ?$$

Giải :

Bán phản ứng trên là tổ hợp của hai bán phản ứng sau :

(1) $MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$ $\qquad E^o_1 = 1,7$ V

(2) $MnO_2 + 2e + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$ $\qquad E^o_2 = 1,2$V

(3) $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$ $\qquad E^o_3 = ?$

Đáng lẽ tính ΔG^o của bán phản ứng (1) và (2) rồi cộng lại và quay ngược lại tính E^o_3 từ giá trị của ΔG^o_3 như ví dụ trên, nhưng ta có thể áp dụng quy tắc sau (rút ra từ cách làm trên).

$$E^o_{(3)} = \frac{n_1E^o_1 + n_2E^o_2}{n_1 + n_2}$$

n_1, n_2 – số electron tham gia bán phản ứng (1), (2).

E^o_1, E^o_2 – thế khử chuẩn của bán phản ứng (1) và (2).

$$E^o_{(3)} = \frac{(3\times1,7)+(2\times1,2)}{3+2} = \frac{7,5}{5} = 1,5\ V$$

Như vậy $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ $E^o = 1,5$ V

$$MnO_4^- \xrightarrow{1,7} MnO_2 \xrightarrow{1,2} Mn^{2+}$$

1,5

https://tieulun.hopto.org

4.3.2. Dự đoán độ bền tương đối của các trạng thái oxi hoá của một nguyên tố (là một trong những ứng dụng quan trọng nhất của thế điện cực)

Ví dụ 1

Xét xem vàng ở trạng thái oxi hoá +1 có tự phân huỷ (tự oxi hoá – khử) theo phản ứng sau không?

$$3Au^+_{(aq)} \rightleftarrows 2Au_{(r)} + Au^{3+}_{(aq)}$$

Cho biết $Au^{3+} \xrightarrow{1,41} Au^+ \xrightarrow{1,68} Au$

Giải :

Nếu Au^+ tự oxi hoá – khử thì phương trình phản ứng trên có thế $E^o_{p.ứ} > 0$.

Phương trình phản ứng oxi hoá – khử trên gồm 2 bán phản ứng :

(1)		$Au^+ \rightleftarrows Au^{3+} + 2e$	$-E^o_1 = -1,41$ V
(2)	$2 \times$	$Au^+ + e \rightleftarrows Au$	$E^o_2 = 1,68$ V
(3)		$3Au^+_{(aq)} \rightleftarrows Au^{3+}_{(aq)} + Au_{(r)}$	$E^o_{p.ứ} = 0,27$ V

$$E^o_{p.ứ} > 0 \rightarrow \Delta G^o = -nFE^0_{p.ứ} = -2 \times F \times 0,27 \text{ V} < 0$$

Kết luận : Ở điều kiện chuẩn, vàng ở trạng thái oxi hoá +1, có khả năng tự phân huỷ thành vàng kim loại và vàng ở trạng thái oxi hoá +3.

Ví dụ 2

Trên sơ đồ sau ghi thế khử chuẩn đối với một số hợp chất của các nguyên tố thuộc nhóm VIIB (Mn, Tc, Re) trong bảng tuần hoàn

$$MnO_4^- \xrightarrow{+1,7} MnO_2 \xrightarrow{+1,2} Mn^{2+} \xrightarrow{-1,18} Mn \qquad (MnO_4^- \xrightarrow{?} Mn^{2+})$$

$$TcO_4^- \xrightarrow{+0,7} TcO_4^{2-} \xrightarrow{+0,8} TcO_2 \xrightarrow{+0,3} Tc \qquad (TcO_4^- \xrightarrow{?} TcO_2)$$

$$ReO_4^- \xrightarrow{+0,7} ReO_4^{2-} \xrightarrow{+0,4} ReO_2 \xrightarrow{+0,3} Re \qquad (ReO_4^- \xrightarrow{?} ReO_2)$$

a) Tính thế khử chuẩn của các cặp : $E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$, $E^o_{TcO_4^-/TcO_2}$, $E^o_{ReO_4^-/ReO_2}$

b) Xét xem trạng thái oxi hoá nào của Mn, Tc, Re có khả năng tự phân huỷ. Viết phương trình phản ứng, tính thế của phản ứng.

c) Ion MO_4^- (M = Mn, Tc, Re) nào có khả năng oxi hoá mạnh nhất?

d) Kẽm có đẩy được Mn^{2+} ra khỏi dung dịch muối của nó không?

Giải

a) $$E^o_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = \frac{(3\times1,7)+(2\times1,2)}{3+2} = \frac{7,5}{5} = 1,50 \text{ V}$$

$$E^o_{TcO_4^-/TcO_2} = \frac{(1\times0,7)+(2\times0,8)}{1+2} = \frac{2,3}{3} = 0,76 \text{ V}$$

$$E^o_{ReO_4^-/ReO_2} = \frac{(1\times0,7)+(2\times0,4)}{1+2} = \frac{1,5}{3} = 0,50 \text{ V}$$

b) Xét xem trạng thái oxi hoá nào của Mn, Tc, Re có khả năng tự phân huỷ (tự oxi hoá – khử)

Đáng lẽ phải tiến hành theo các bước như đã xét với Au^+ trong ví dụ 1, nhưng từ cách đó có thể rút ra quy tắc sau :

Trên sơ đồ Latimer, nếu xếp các chất theo thứ tự số oxi hoá giảm dần, đối với một hợp chất nào đó, *nếu thế khử chuẩn ở phía bên phải lớn hơn (về trị số đại số) thế khử chuẩn ở phía bên trái thì chất đó có khả năng tự phân huỷ thành hai chất lân cận.*

Ví dụ : $Au^{3+} \xrightarrow{1,41 V} Au^+ \xrightarrow{1,68 V} Au$

Thế khử chuẩn ở phía bên phải Au^+ là 1,68 V lớn hơn thế khử chuẩn ở phía bên trái là 1,41 V : Au^+ bị phân huỷ thành Au và Au^{3+}.

Dựa theo quy tắc đó để xét thì trong số các hợp chất của Mn, Tc, Re chỉ có hợp chất TcO_4^{2-} là có khả năng tự phân huỷ thành các chất lân cận là TcO_4^- và TcO_2.

$2 \times$	TcO_4^{2-}	$\rightarrow TcO_4^- + e$	$E^o = -0,7$ V
	$TcO_4^{2-} + 4H^+ + 2e$	$\rightarrow TcO_2 + 2H_2O$	$E^o = +0,8$ V
	$3TcO_4^{2-} + 4H^+$	$\rightarrow 2TcO_4^- + TcO_2 + 2H_2O$	$E^o_{p.ứ} = 0,1$ V

$\Delta G^o_{p.ứ} = -nFE^o_{p.ứ}$; $E^o_{p.ứ} > 0 \rightarrow \Delta G^o_{p.ứ} < 0$ phản ứng tự diễn biến.

Kết luận : Trong số các hợp chất của Mn, Tc, Re, chỉ có TcO_4^{2-} là có khả năng tự phân huỷ thành TcO_2 và TcO_4^- (ở điều kiện chuẩn).

b) Trong số các chất MnO_4^-, TcO_4^- và ReO_4^- thì MnO_4^- là chất oxi hoá mạnh nhất vì $E^o_{MnO_4^-/MnO_2} = 1,7$ V $> E^o_{TcO_4^-/TcO_2} = 0,7$ V $> E^o_{ReO_4^-/ReO_2} = 0,5$ V.

https://tieulun.hopto.org

c) Ở điều kiện chuẩn, Zn không đẩy được Mn^{2+} ra khỏi dung dịch muối vì :

$$Zn_{(r)} + Mn^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Mn_{(r)} \qquad E^o = ?$$

$$E^o_{p.ứ} = E^o_{ox} - E^o_{kh} = E^o_{Mn^{2+}/Mn} - E^o_{Zn^{2+}/Zn}$$

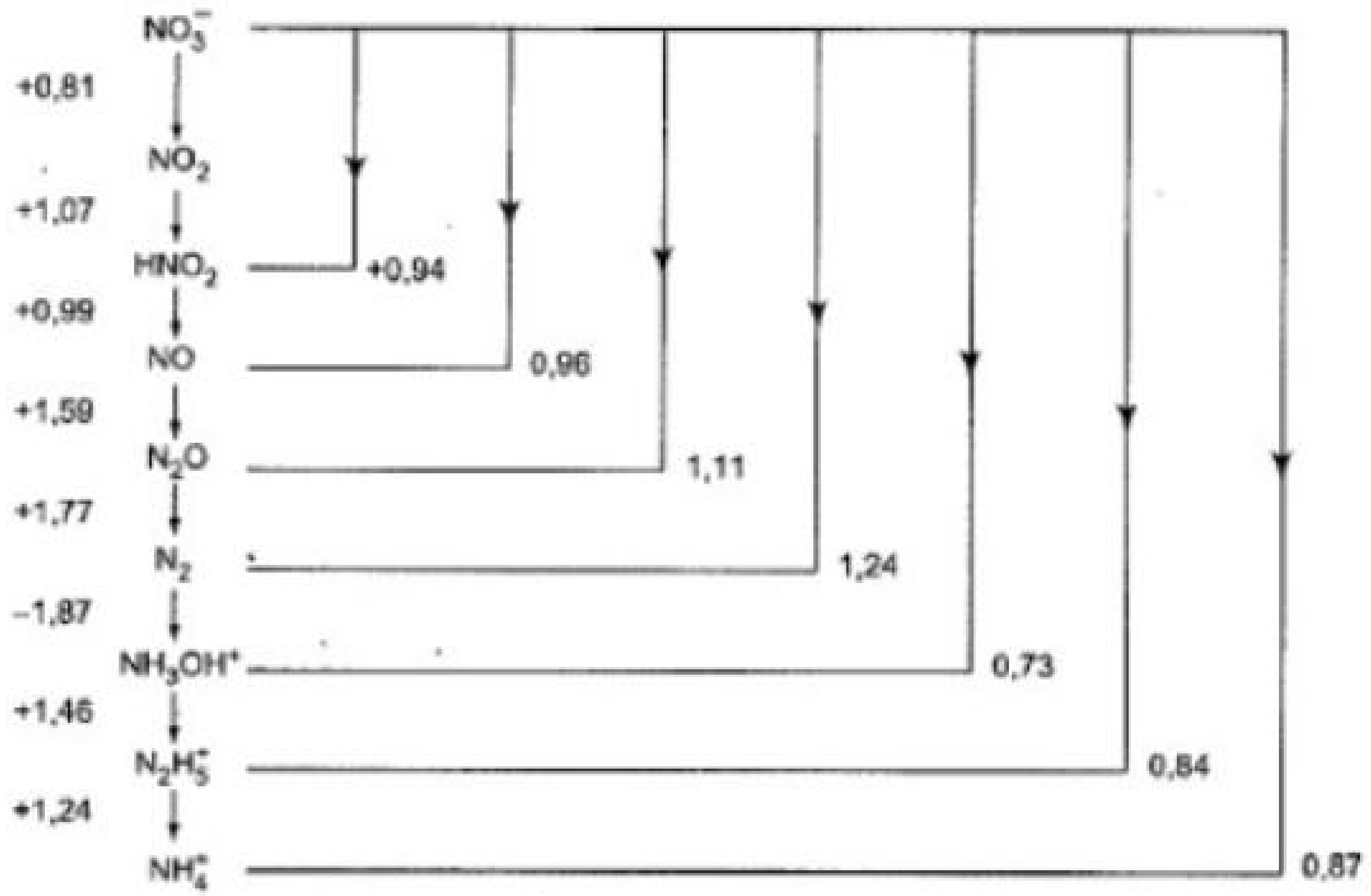
$$= -1{,}18\ V - (-0{,}76\ V) = -0{,}42\ V$$

$$\Delta G^o = -nFE^o = -2F(-0{,}42) = +0{,}84F > 0$$

Phản ứng diễn ra theo chiều ngược lại.

Ví dụ 3.

Thế khử chuẩn đối với một số hợp chất của nitơ được ghi trên sơ đồ sau.



a) Hãy chứng tỏ rằng cation hiđroxilamin NH_3OH^+ có khuynh hướng tự phân huỷ thành nitơ và cation hiđrazin $N_2H_5^+$ trong môi trường axit.

b) Trên sơ đồ có những chất nào kém bền hơn những hợp chất bên cạnh chúng? Viết phương trình phản ứng và tính thế đối với các phản ứng tự phân huỷ đó.

c) Biết thế khử chuẩn của cặp $Cl_2/2Cl^-$ ($E^o_{Cl_2/2Cl^-} = 1{,}36$ V)

Hỏi Cl_2 có oxi hoá được $NO_2 \rightarrow NO_3^-$; $N_2 \rightarrow N_2O$ hay không ? Viết phương trình phản ứng nếu có.

Giải

a) $4\overset{-1}{N}H_3OH^+ \rightarrow \overset{0}{N_2} + \overset{-2}{N_2}H_5^+ + 4H_2O + 3H^+ \qquad E^o_{p.ứ} = ?$

$2\overset{-1}{N}H_3OH^+ + H^+ + \cancel{2e} \rightarrow \overset{-2}{N_2}H_5^+ + 2H_2O \qquad E^o = +1{,}46\ V$

$2\overset{-1}{N}H_3OH^+ \rightarrow \overset{0}{N_2} + 2H_2O + 4H^+ + \cancel{2e} \qquad E^o = 1{,}87\ V$

$4NH_3OH^+ \rightarrow N_2 + N_2H_5^+ + 4H_2O + 3H^+ \qquad E^o_{p.ứ} = 3{,}33\ V$

$\Delta G^o_{p.ứ} = -nFE^o_{p.ứ}$; $E^o_{p.ứ} > 0 \rightarrow \Delta G^o_{p.ứ} < 0$ phản ứng tự diễn biến.

Như vậy, ở điều kiện chuẩn, NH_3OH^+ có khuynh hướng tự phân huỷ thành N_2 và ion hiđrazin.

b) $2N_2O \rightarrow N_2 + 2NO \qquad E^o = 0{,}18\ V$

$4NO + H_2O \rightarrow N_2O + 2HNO_2 \qquad E^o = 0{,}60\ V$

$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + NO_3^- + H^+ \qquad E^o = 0{,}26\ V$

$4N_2H_5^+ + 2H^+ + 3H_2O \rightarrow 7NH_4^+ + NO_3^- \qquad E^o = 0{,}40\ V$

$7NH_3OH^+ \rightarrow 3N_2H_5^+ + 4H_2O + NO_3^- + 5H^+ \qquad E^o = 0{,}73\ V$

$5N_2O + H_2O \rightarrow 2NO_3^- + 4N_2 + 2H^+ \qquad E^o = 0{,}66\ V$

$8NO + H_2O \rightarrow 2NO_3^- + 2H^+ + 3N_2O \qquad E^o = 0{,}63\ V$

$3HNO_2 \rightarrow 2NO + NO_3^- + H^+ + H_2O \qquad E^o = 0{,}05\ V$

c) • Cl_2 oxi hoá được $NO_2 \rightarrow NO_3^-$

$$2\overset{+4}{N}O_2 + 2H_2O + \overset{0}{Cl_2} \rightarrow 2\overset{+5}{N}O_3^- + 4H^+ + 2\overset{-1}{Cl} \qquad E^o = ?$$

$$E^o_{p.ứ} = E^o_{ox} - E^o_{kh} = E^o_{Cl_2/2Cl^-} - E^o_{NO_3^-/NO_2}$$

$$= 1{,}46 - 0{,}81 = 0{,}55\ V$$

$$\Delta G^o_{p.ứ} = -nFE^o_{p.ứ}\ ;\ E^o_{p.ứ} > 0 \rightarrow \Delta G^o_{p.ứ} < 0$$

Phản ứng Cl_2 oxi hoá $NO_2 \rightarrow NO_3^-$ có khả năng xảy ra ở điều kiện chuẩn.

https://tieulun.hopto.org

• Cl_2 không oxi hoá được $\overset{0}{N_2} \rightarrow \overset{+1}{N_2}O$

Vì $E^o_{p.ư} = E^o_{ox} - E^o_{kh} = E^o_{Cl_2/2Cl^-} - E^o_{N_2O/N_2}$

$E^o_{p.ư} = 1,46 - 1,77 = -0,31$ V

Ở điều kiện chuẩn, Cl_2 không có khả năng oxi hoá $N_2 \rightarrow N_2O$ vì $E^o_{p.ư} < 0 \rightarrow$ $\Delta G^o_{p.ư} > 0$, phản ứng không tự diễn biến.

4.4. Dãy hoạt động hoá học của các kim loại

4.4.1. Hoạt động hoá học của các kim loại : Trước đây, dựa trên cơ sở thực nghiệm : "Các kim loại hoạt động mạnh đẩy các kim loại kém hoạt động hơn ra khỏi dung dịch muối của chúng.", người ta đã thiết lập được dãy hoạt động hoá học của các kim loại. Tuy nhiên, dãy đó không đầy đủ và không chính xác.

Ngày nay, người ta dựa vào giá trị thế điện cực để đánh giá hoạt động hoá học của các kim loại : *Thế khử chuẩn của một kim loại càng âm, tính khử của nó càng mạnh (ở đktc),và ngược lại, tính oxi hoá của ion tương ứng càng yếu.*

Ta thử xét xem :

– Kim loại nào tác dụng với axit (không oxi hoá) giải phóng H_2.

– Kim loại nào tác dụng ngay cả với nước cũng giải phóng H_2.

– Kim loại nào đẩy được kim loại khác ra khỏi dung dịch muối của nó.

– Các kim loại đẩy hiđro ra khỏi axit.

Bán phản ứng biểu thị sự khử H^+ ra khỏi axit thành H_2 :

$$2H^+_{(aq)} + 2e \rightarrow H_{2(k)} \qquad E^o = 0,00\ V$$

Các kim loại có thế khử chuẩn âm ($E^o_{M^{n+}/M} < 0$) *đều có khả năng khử được ion* H^+.

Ví dụ : $Fe_{(r)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e \qquad E^o = 0,44$ V (qtr oxi hoá)

$2H^+_{(aq)} + 2e \rightarrow H_{2(k)} \qquad E^o = 0,00$ V (qtr khử)

$Fe_{(r)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow H_{2(k)} + Fe^{2+}_{(aq)} \qquad E^o_{p.ư} = 0,44$ V

Kim loại càng ở phía trên bảng, càng là chất khử mạnh.

Nếu $E^o_{p.ư}$ của kim loại A đối với sự khử H^+ dương hơn $E^o_{p.ư}$ của kim loại B thì kim loại A là chất khử mạnh hơn kim loại B và là kim loại hoạt động hơn.

– Các kim loại không thể đẩy hiđro ra khỏi axit

Các kim loại xếp dưới hiđro trong bảng thế điện cực (có thế khử chuẩn dương) không thể khử được H^+ *từ axit.*

Chẳng hạn các kim loại Cu, Ag, Au là những chất khử yếu, không khử được H^+ ra khỏi axit.

Ví dụ :

$2 \times\ Ag_{(r)} \rightarrow Ag^+_{(aq)} + e \qquad -E^o = -0,80$ V (qtr oxi hoá)

$2H^+_{(aq)} + 2e \rightarrow H_{2(k)} \qquad E^o = 0,00$ V (qtr khử)

$2Ag_{(r)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow 2Ag^+_{(aq)} + H_{2(k)} \qquad E^o_{p.ư} = -0,80$ V

$E^o_{p.ư} < 0 \rightarrow \Delta G^o_{p.ư} > 0$, phản ứng không tự diễn biến.

Kim loại càng ở phía dưới bảng, $E^o_{p.ư}$ càng dương, tính khử càng yếu. Chẳng hạn vàng kém hoạt động hơn bạc, bạc kém hơn đồng.

– Các kim loại có thể đẩy hiđro ra khỏi nước.

Phương trình bán phản ứng khử nước :

$$2H_2O_{(l)} + 2e \rightarrow H_{2(k)} + 2OH^-_{(aq)} \qquad E = -0,42\ V$$

Thế khử này không được xếp trong bảng *thế khử chuẩn* vì trong nước nguyên chất $[OH^-] = 1,0 \times 10^{-7}$M chứ không phải 1M.

Ta xét phản ứng giữa Na và H_2O

$2Na_{(r)} \rightarrow 2Na^+_{(aq)} + 2e \qquad -E^o = +2,71$ V (qtr oxi hoá)

$2H_2O_{(l)} + 2e \rightarrow H_{2(k)} + 2OH^-_{(aq)} \qquad E = -0,42$ V (qtr khử)

$2Na_{(r)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow H_{2(k)} + 2Na^+_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \qquad E_{p.ư} = 2,29$ V

Như vậy, chỉ những kim loại nào có thế khử chuẩn $E^o_{M^{n+}/M} < -0,42$ V mới có khả năng đẩy H^+ ra khỏi nước. Xem bảng thì thấy đó là các kim loại kiềm, kiềm thổ.

– Các kim loại có thể đẩy kim loại khác ra khỏi dung dịch muối của chúng

Nếu thế khử của kim loại A âm hơn (hay kém dương hơn) thế khử của kim loại B thì kim loại A là chất khử mạnh hơn kim loại B và có thể đẩy kim loại B ra khỏi dung dịch muối của nó.

https://tieulun.hopto.org

Chẳng hạn kẽm có khả năng đẩy sắt ra khỏi dung dịch:

$$Zn_{(r)} + Fe^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Fe_{(r)}$$

$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow Zn_{(r)}$ $E^o_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76$ V

$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow Fe_{(r)}$ $E^o = -0,44$ V

Phản ứng trên có tầm quan trọng thực tiễn: kẽm hi sinh bảo vệ cho sắt khỏi bị rỉ.

4.4.2. Vì sao liti lại có tính khử mạnh nhất? (có thế khử chuẩn âm nhất) trong dãy hoạt động hoá học của các kim loại.

Một kim loại có năng lượng ion hoá lớn hơn lại có thế điện cực chuẩn (thế khử chuẩn) âm hơn. Sở dĩ như vậy là do những nguyên nhân sau đây.

Ta biết rằng năng lượng ion hoá là năng lượng cần thiết để tách electron ra khỏi nguyên tử tự do (ở trạng thái khí) để trở thành ion dương (cũng ở trạng thái khí).

Như ta đã biết, thế điện cực có liên hệ trực tiếp với sự biến đổi năng lượng tự do Gibbs bởi hệ thức:

$$\Delta G = -nFE = \Delta H - T\Delta S$$

Từ đó ta thấy không thể chỉ xét thế điện cực về mặt *năng lượng* mà còn phải chú ý tới cả ảnh hưởng của *entropi*.

Chẳng hạn, ta xét một bán phản ứng:

$$M_{(r)} \rightarrow M^{n+}_{(aq)} + ne$$ (quá trình oxi hoá, xảy ra ở anot của pin)

Còn thế điện cực đặc trưng cho quá trình biến đổi kim loại từ đơn chất rắn sang dạng ion kim loại (M^{n+}) trong dung dịch nước. Thế của bán phản ứng tỉ lệ với sự biến đổi năng lượng tự do của phản ứng $\Delta G^o = \Delta H - T\Delta S$.

Nếu bỏ qua sự biến đổi entropi thì quá trình đó ít nhất cũng phụ thuộc vào năng lượng ion hoá và năng lượng hiđrat hoá ion kim loại.

Tính ΔH của bán phản ứng.

Có thể tính ΔH của bán phản ứng theo chu trình Born–Haber gồm 3 giai đoạn:

1) Năng lượng thăng hoa kim loại (sự biến đổi trực tiếp từ pha rắn sang pha khí), kí hiệu là ΔH_{th}. $\Delta H_{th} > 0$ vì là quá trình thu nhiệt.

2) Năng lượng ion hoá kim loại (năng lượng cần thiết để tách electron ra khỏi nguyên tử tự do (pha khí)), kí hiệu là I. I > 0 vì là quá trình thu nhiệt.

3) Năng lượng hiđrat hoá ion kim loại (kí hiệu là ΔH_h). $\Delta H_h < 0$ vì là quá trình phát nhiệt (toả nhiệt).

$$\Delta H_{p.ư} = \Delta H_{th} + I - \Delta H_h$$

Fe	[illegible]	Fe^{2+}	[illegible]	[illegible]	−0,44 V

Tuy năng lượng ion hoá của Zn (I_{Zn} = 2639 kJ/mol) lớn hơn năng lượng ion hoá của Fe (I_{Fe} = 2320 kJ/mol) nhưng năng lượng hiđrat hoá của ion Zn^{2+} âm hơn của Fe^{2+} (toả nhiệt mạnh hơn), đặc biệt là năng lượng thăng hoa của kim loại kẽm chỉ bằng khoảng 1/3 năng lượng thăng hoa của sắt $\left(\frac{130,88}{[illegible]} \times 100\% \approx 31\%\right)$, do đó nếu tính thế điện cực của [illegible]

Ta cũng tính tương tự đối với quá trình khử, được kết quả [illegible]

Ví dụ đối với

$$\log \frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][H^+]^8[Fe^{2+}]^5} = \frac{(1,00\times10^{-4})(1,00)^5}{(1,00\times10^{-2})(1,00\times10^{-3})^8(0,100)^5}$$

$$E_{pin} = 0,74\ V - \frac{0,059}{5}\log(1,00\times10^{27}) = 0,74\ V - \frac{0,059}{5}(27,0) = (+0,74 - 0,32)\ V = +0,42\ V$$

Ví dụ 3

Tính thế khử của bán phản ứng $Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$ khi nồng độ của Fe^{2+} bằng 5 lần nồng độ của Fe^{3+}.

Giải

Phương trình phản ứng làm cơ sở cho pin:

$$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+} \qquad E^o = +0,77\ V$$

$$E = 0,77 - \frac{0,059}{1}\log 5 = 0,730\ V.$$

1) a) Tính thế chuẩn của pin gồm điện cực Zn/Zn^{2+} và Cu/Cu^{2+}.

b) Nếu giữ nồng độ của Zn^{2+} không đổi và bằng 1M, còn nồng độ của Cu^{2+} tăng 10 lần so với nồng độ chuẩn, điều gì sẽ xảy ra?

2) a) Tính thế chuẩn của pin gồm điện cực Sn/Sn^{2+} và Pb/Pb^{2+}.

b) Nếu vẫn giữ nguyên nồng độ của Sn^{2+} là 1M, và giảm nồng độ của Pb^{2+} đi 10 lần, điều gì sẽ xảy ra?

Giải

1) a) Phản ứng làm cơ sở cho pin:

$$Zn_{(r)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(r)}$$

$$E^o_{pin} = E^o_{Cu^{2+}/Cu} - E^o_{Zn^{2+}/Zn} = 0,34\ V - (-0,76\ V) = 1,10\ V$$

b) $$E_{pin} = E^o_{pin} - \frac{0,059}{2}\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 1,10 - \frac{0,059}{2}\log\frac{1}{10} = 1,13\ V$$

Khi tăng nồng độ của Cu^{2+} lên 10 lần, thế của pin chỉ tăng thêm 0,03 V.

2) Phản ứng làm cơ sở cho pin:

$$Sn_{(r)} + Pb^{2+}_{(aq)} \rightarrow Sn^{2+}_{(aq)} + Pb_{(r)}$$

a) $$E^o_{pin} = E^o_{ox} - E^o_{kh} = E^o_{Pb^{2+}/Pb} - E^o_{Sn^{2+}/Sn} = -0,13\ V - (-0,14\ V) = 0,01\ V$$

b) Sức điện động của pin khi giảm nồng độ của Pb^{2+} đi 10 lần:

$$E_{pin} = E^o_{pin} - \frac{0,059}{2}\log\frac{[Sn^{2+}]}{[Pb^{2+}]}$$

5.2.2. Áp dụng phương trình Nernst cho từng bán phản ứng

Có thể tiến hành theo hai cách:

a) Áp dụng phương trình Nernst cho từng bán phản ứng rồi tổng hợp lại.

b) Áp dụng phương trình Nernst cho toàn bộ phản ứng. Cách này ngắn gọn hơn.

$$E_{pin} = 0,01 - \frac{0,059}{2}\log\frac{1}{10^{-1}} = \left(0,01 - \frac{0,059}{2}\right) V$$

$$E_{pin} = -0,02 \text{ V}$$

$E < 0 \rightarrow \Delta G_{\text{phản ứng}} > 0$, phản ứng diễn ra theo chiều ngược lại.

Nhận xét : Đối với những phản ứng có sức điện động không lớn, khi thay đổi nồng độ dung dịch chất oxi hoá hay chất khử có thể thay đổi chiều phản ứng.

5.2.3. Trường hợp tạo thành hợp chất khó tan

Có nhiều trường hợp, nồng độ của các chất trong phản ứng oxi hoá – khử thay đổi khác nhau khi tạo thành hợp chất khó tan, do đó thế của phản ứng cũng thay đổi.

Chẳng hạn ta có bán phản ứng :

$$Fe^{3+}_{(aq)} + e \rightleftarrows Fe^{2+}_{(aq)} \qquad E^o = +0,77 \text{ V}$$

Ta thêm kiềm vào cho tới khi dung dịch có nồng độ $[OH^-] = 1M$, lúc ấy sẽ tạo thành kết tủa $Fe(OH)_2$ và $Fe(OH)_3$ với tích số tan khác nhau :

$$T_{Fe(OH)_2} = [Fe^{2+}][OH^-]^2 = 1 \times 10^{-14}$$

$$T_{Fe(OH)_3} = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 1 \times 10^{-36}$$

Vì $[OH^-] = 1$ mol/L nên các trị số trên cũng là nồng độ của Fe^{2+} và Fe^{3+} trong dung dịch. Theo phương trình Nec :

$$E = E^o + \frac{0,059}{1}\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E = 0,77 + \frac{0,059}{1}\log\frac{(1\times10^{-36})}{(1\times10^{-14})} = -0,54 \text{ V}$$

Như vậy, khả năng khử của Fe^{2+} tăng lên rất mạnh. Thực tế cho thấy trong môi trường kiềm, hiđroxit sắt (II) kết tủa trắng dễ bị oxi của không khí oxi hoá thành hiđroxit sắt (III) màu nâu đỏ.

Vì hiđroxit của các kim loại ở trạng thái oxi hoá cao thường kém tan hơn nhiều so với hiđroxit của chúng ở trạng thái oxi hoá thấp nên cách lí luận trên cũng áp dụng được đối với các hệ tương tự.

5.2.4. Trường hợp tạo phức chất

Trong các trường hợp nêu trên, ta thường viết các ion đơn tham gia phản ứng. Điều đó rõ ràng là không phù hợp với thực tế : mỗi ion trong dung dịch nước đều bị hiđrat

hoá ở mức độ khác nhau. Khi thay các phân tử nước quanh mỗi ion đang xét bằng các phân tử hoặc ion khác thì thế của mỗi phản ứng cũng thay đổi theo.

Chẳng hạn, nếu ta thêm vào hệ Fe^{3+}/Fe^{2+} một lượng dư ion F^- thì sẽ tạo thành phức chất FeF_6^{3-}. Vì vậy, nồng độ của ion Fe^{3+} tự do giảm đi rất nhanh :

$$Fe^{3+}_{(aq)} + e \rightleftarrows Fe^{2+}_{(aq)} \qquad E^o = +0,77 \text{ V}$$

Theo phương trình Nec :

$$E = E^o + \frac{0,059}{1}\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Khi $[Fe^{3+}]$ giảm thì $E < E^o$ ($E^o_{FeF_6^{3-}/Fe^{2+}} = +0,40$ V)

Như vậy, thế khử của nửa phản ứng trên giảm đi.

Thực tế, ta đã biết rằng phản ứng oxi hoá I^- bằng ion Fe^{3+}.

$$2Fe^{3+}_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} \rightarrow 2Fe^{2+}_{(aq)} + I_{2(aq)}$$

sẽ ngừng lại khi thêm vào dung dịch một lượng dư NaF, vì khi đó thế khử của cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} nhỏ hơn thế khử của cặp $I_2/2I^-$.

$$E^o_{FeF_6^{3-}/Fe^{2+}} = +0,40 \text{ V} < E^o_{I_2/2I^-} = +0,53 \text{ V}$$

Sự thay đổi thế của phản ứng khi có sự tạo phức phụ thuộc vào hằng số bền của phức chất được tạo thành.

Sau đây là một số ví dụ đối với cặp Fe^{3+}/Fe^{2+}

		E^o
$FeF_6^{3-} + e$	$\rightleftarrows Fe^{2+} + 6F^-$	+0,40 V
$Fe(OH)_3 + e$	$\rightleftarrows Fe(OH)_2 + OH^-$	−0,54 V
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e$	$\rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36 V
$[Fe(PO_4)_2]^{3-} + e$	$\rightleftarrows Fe^{2+} + 2PO_4^{3-}$	+0,61 V
$Fe^{3+} + e$	$\rightleftarrows Fe^{2+}$	+0,77 V

Đối với cặp $Au^+_{(aq)}/Au$:

	E^o
$Au^+_{(aq)} + e \rightleftarrows Au + H_2O$	+1,68 V

https://tieulun.hopto.org

$[AuBr_2]^- + e \rightleftarrows Au + 2Br^-$ $\qquad +0,96$ V

$[Au(NCS)_2]^- + e \rightleftarrows Au + 2NCS^-$ $\qquad +0,69$ V

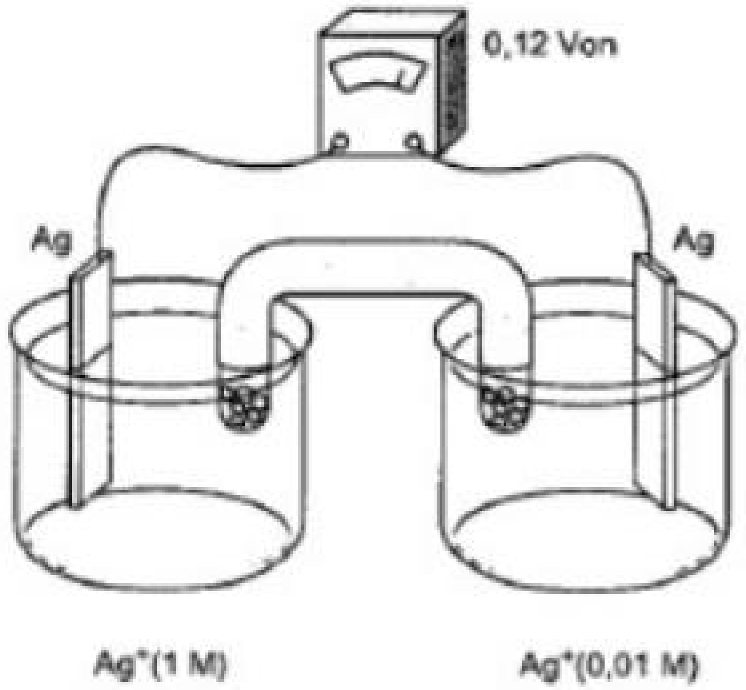
$AuI + e \rightleftarrows Au + I^-$ $\qquad +0,50$ V

$[Au(CN)_2]^- + e \rightleftarrows Au + 2CN^-$ $\qquad -0,60$ V

Qua ví dụ trên ta thấy, các ion có ảnh hưởng khác nhau đến độ bền của vàng ở trạng thái oxi hoá +1 đối với phản ứng khử, trong đó phức chất $[Au(CN)_2]^-$ là bền nhất.

5.2.5. Pin nồng độ

Theo phương trình Nec ta thấy : Một bán phản ứng có nồng độ ion khác nhau thì thế của bán phản ứng đó cũng khác nhau. Dựa vào nguyên tắc đó người ta chế tạo các *pin nồng độ* trong đó cả hai bán phản ứng đều gồm cùng một loại dung dịch nhưng có nồng độ khác nhau :



Hình 7.5. Pin nồng độ ion bạc.

Chẳng hạn ta lấy một pin trong đó một ngăn điện cực gồm dung dịch Ag^+ 1M và một sợi dây bạc làm điện cực, còn ngăn kia gồm một sợi dây bạc nhúng vào dung dịch Ag^+ 0,01M.

Thực nghiệm chứng tỏ rằng trong pin đã phát sinh một sức điện động và điện cực nhúng vào dung dịch loãng hơn là điện cực âm.

Vậy các phản ứng xảy ra phải là :

$Ag_{(r)} \rightarrow Ag^+ \ (0,01M) + e$ (trong dung dịch loãng) anôt (quá trình oxi hoá)

$Ag^+ \ (1,0M) + e \rightarrow Ag_{(r)}$ (trong dung dịch đặc) catôt (quá trình khử)

Phản ứng chung là tổng của hai bán phản ứng :

$$Ag^+ \ (1,0M) \rightarrow Ag^+ \ (0,01M) \qquad E_{pin} = ?$$

Sức điện động của pin ở nồng độ ban đầu 0,01M (dung dịch loãng) và 1,0M (dung dịch đặc) với n = 1 được tính theo phương trình Nec :

$$E_{pin} = E^o_{pin} - \frac{0,059}{1} lg \frac{[Ag^+]_{loãng}}{[Ag^+]_{đặc}}$$

$$E^o_{pin} = E^o_{ox} - E^o_{kh} = E^o_{Ag^+/Ag} - E^o_{Ag^+/Ag}$$

$$= 0,80 \text{ V} - 0,80 \text{ V} = 0$$

$$E_{pin} = 0 - \frac{0,059}{1} lg \frac{0,01}{1} = 0,12 \text{ V}$$

(Phản ứng trong pin là tổng của hai bán phản ứng như nhau nhưng viết theo chiều ngược lại, vậy thế khử chuẩn của cả hai bán phản ứng triệt tiêu nhau).

$$E_{pin} = E^0_{pin} - \frac{0,059}{n} lg \frac{[\text{dung dịch loãng}]}{[\text{dung dịch đặc}]}$$

$$E_{pin} = 0 - \frac{0,059}{n} lg \frac{[\text{dd loãng}]}{[\text{dd đặc}]}$$

Như ta thấy, sức điện động của pin nồng độ (E_{pin}) phụ thuộc hoàn toàn vào số hạng ($\frac{0,059}{n} lgQ$), số hạng thể hiện điều kiện không chuẩn vì E^o_{pin} bằng không.

Điều gì xảy ra khi pin nồng độ vận hành ?

Trong ngăn bán phản ứng có nồng độ chất điện li loãng (anôt), các nguyên tử Ag của điện cực mất electron và trở thành ion Ag^+ đi vào dung dịch làm cho dung dịch *thêm đậm đặc*. Các electron được giải phóng ở anôt di chuyển sang ngăn catôt. Ở đó các ion Ag^+ trong dung dịch đậm đặc nhận electron để tạo thành các nguyên tử Ag bám vào điện cực làm cho dung dịch *kém đậm đặc*.

Cũng như trong bất kì pin điện hoá nào, sức điện động của pin sẽ giảm dần cho tới khi cân bằng được thiết lập : điều đó xảy ra khi nồng độ ion Ag^+ trong cả hai ngăn điện cực bằng nhau.

5.3. Ảnh hưởng của môi trường

Nếu trong quá trình oxi hoá – khử, có ion H^+ hoặc OH^- tham gia thì thế của phản ứng cũng phụ thuộc vào nồng độ của ion H^+ hoặc OH^-.

https://tieulun.hopto.org

Ví dụ 1 :

Chẳng hạn đối với bán phản ứng

$$MnO^{-}_{4(aq)\ (aq)} + 8H^{+}_{(aq)} + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$$

Theo phương trình Nec :

$$E = E^{o} + \frac{0,059}{5}\lg\frac{\left[MnO_4^-\right]\left[H^+\right]^8}{\left[Mn^{2+}\right]\left[H_2O\right]^4}$$

Nồng độ của $[H_2O]$ được chấp nhận coi bằng đơn vị, vì vậy trị số của E phụ thuộc vào pH của môi trường : môi trường axit càng mạnh ($[H^+]$ càng lớn) khả năng oxi hoá của MnO_4^- càng mạnh.

Chẳng hạn ta xét phản ứng sau :

$$MnO^{-}_{4\ (aq)} + 8H^{+}_{(aq)} + 5Fe^{2+}_{(aq)} \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 5Fe^{3+}_{(aq)} + 4H_2O$$

Theo phương trình Nec :

$$E = E^{o} + \frac{0,059}{5}\lg\frac{[MnO_4^-][H^+]^8[Fe^{2+}]^5}{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}$$

Rõ ràng ta thấy E của phản ứng chẳng những phụ thuộc vào nồng độ các chất oxi hoá và chất khử mà còn phụ thuộc cả vào nồng độ H^+ của môi trường.

Đôi khi, sự thay đổi pH của môi trường làm thay đổi cả chiều của phản ứng. Ta xét ví dụ sau :

Ví dụ 2 :

a) Cho HCl 1M tác dụng với dung dịch $Cr_2O_7^{2-}$ 1M.

Hỏi phản ứng diễn ra theo chiều nào?

Giải :

$$3\times\left|\begin{array}{lll} Cr_2O^{2-}_{7(aq)} + 14H^{+}_{(aq)} + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+}_{(aq)} + 7H_2O_{(l)} & & E^{o} = 1,33\ V \\ \qquad 2Cl^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons Cl_{2(k)} + 2e & & E^{o} = -1,36\ V \end{array}\right.$$

$$Cr_2O^{2-}_{7(aq)} + 14H^{+}_{(aq)} + 6Cl^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons 3Cl_{2(k)} + 2Cr^{3+}_{(aq)} + 7H_2O_{(l)} \qquad E^{o} = -0,03\ V$$

Ở đây, $E^{o}_{p.ứ} = -0,03\ V < 0 \rightarrow \Delta G^{o}_{p.ứ} > 0$, phản ứng diễn ra theo chiều nghịch, nghĩa là Cl_2 oxi hoá ion Cr^{3+} để tạo thành $Cr_2O_7^{2-}$.

b) Nếu tăng nồng độ của $[H^+]$ lên hai lần $[H^+] = 2M$, điều gì sẽ xảy ra (nếu nồng độ của $Cr_2O_7^{2-}$ và Cr^{3+} vẫn là 1M).

Giải : Theo phương trình Nec, thế của cặp $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$ sẽ là :

$$E = E^{o} + \frac{0,059}{6}\lg\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

Vì nồng độ của $[Cr_2O_7^{2-}] = [Cr^{3+}] = 1M$, $[H^+] = 2M$ nên

$$E = E^{o} + \frac{0,059}{6}\lg\left(2^{14}\right)$$

$$E = 1,33 + \frac{0,059\times 14\times 0,301}{6} = 1,33 + 0,04 = 1,37\ V$$

Như vậy, trong dung dịch HCl 2M, thế của cặp $Cr_2O_7^{2-}$ trở nên lớn hơn thế của cặp $Cl_2/2Cl^-$, phản ứng sẽ diễn ra theo chiều thuận nghĩa là ion $Cr_2O_7^{2-}$ sẽ oxi hoá HCl để giải phóng Cl_2.

Theo phương trình Nec : $E = E^{o} + \frac{RT}{nF}\lg\frac{[ox]}{[kh]}$, khi tăng T thì E tăng, làm tăng khả năng oxi hoá của $Cr_2O_7^{2-}$.

Nếu trong phản ứng trên, vừa tăng nồng độ của $Cr_2O_7^{2-}$, vừa tăng độ axit của môi trường, vừa tăng nhiệt độ thì khả năng oxi hoá của $Cr_2O_7^{2-}$ càng tăng lên mạnh.

Vì vậy, trên thực tế, người ta dùng *tinh thể* $K_2Cr_2O_7$ tác dụng với axit clohiđric (HCl) *đậm đặc* và đun *nóng* nhẹ để điều chế clo trong phòng thí nghiệm.

Ví dụ 3 :

Tính thế của bán phản ứng :

$$NO^{-}_{3(aq)} + 6H^{+}_{(aq)} + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_{2(k)} + 3H_2O_{(l)} \qquad E^{o} = 1,25\ V$$

trong điều kiện $p_{N_2} = 1$ atm, $[NO_3^-] = 1M$

Giải

Theo phương trình Nec :

$$E = E^{o} + \frac{0,059}{5}\lg\frac{\left[NO_3^-\right]\left[H^+\right]^6}{p_{N_2}^{1/2}}$$

https://tieulun.hopto.org

Vì $[NO_3^-] = 1M$, $p_{N_2} = 1$ atm nên :

$$E = 1,25 + \frac{0,059}{5}\lg[H^+]^6$$

$$E = 1,25 + \frac{6\times0,059}{5}\lg[H^+]$$

$$E = 1,25 - \frac{6\times0,059}{5}pH.$$

Như vậy, E phụ thuộc tuyến tính vào pH. Môi trường axit càng mạnh (pH có trị số nhỏ), khả năng oxi hoá của chất oxi hoá càng mạnh.

Ví dụ 4 :

Phản ứng có OH^- tham gia

Tính thế của bán phản ứng

$$\frac{1}{2}N_{2(k)} + 3H_2O_{(l)} + 3e \rightleftarrows NH_{3(aq)} + 3OH^-_{(aq)} \qquad E^o = -0,72\ V$$

ở điều kiện $[NH_3] = 1M$, $p_{N_2} = 1$ atm.

Giải

Theo phương trình Nec :

$$E = E^o + \frac{0,059}{n}\lg\frac{p_{N_2}^{1/2}}{[NH_3][OH^-]^3}$$

Vì $[NH_3] = 1M$, $p_{N_2} = 1$ atm nên

$$E = -0,72 + \frac{0,059}{3}\lg\frac{1}{[OH^-]^3}$$

$$E = -0,72 + \frac{0,059}{3}\left(-\lg[OH^-]^3\right) \qquad \text{Vì } pOH = -\lg[OH^-] \text{ nên}$$

$$E = -0,72 + \frac{3\times0,059}{3}pOH$$

Ta biết pH + pOH = 14 nên

$$E = -0,72 + \frac{3\times0,059}{3}(14-pH)$$

$$\text{hay}\quad E = 0,11 - \frac{3\times0,059}{3}pH$$

Trường hợp tổng quát :

Khi tất cả các chất tham gia phản ứng oxi hoá – khử (trừ H^+) đều có nồng độ và áp suất bằng đơn vị, ta có biểu thức :

$$\boxed{E = E^o - 0,059\frac{m}{n}pH}$$

trong đó m là số ion H^+ trong phương trình chung

n là số electron trao đổi trong phương trình chung.

5.4. Sự tham gia phản ứng oxi hoá – khử của nước

Trong các phản ứng oxi hoá – khử, nước có thể là chất oxi hoá, có thể là chất khử.

5.4.1. Nước là chất oxi hoá

$$H_2O_{(l)} + e \rightleftarrows \frac{1}{2}H_{2(k)} + OH^-_{(aq)}$$

$$E = E^o - 0,059\frac{m}{n}pH$$

$$E = 0,00 - 0,059pH \begin{cases} pH = 0 \rightarrow E = 0,00 \text{ von} \\ pH = 7 \rightarrow E = -0,41 \text{ von} \\ pH = 14 \rightarrow E = -0,82 \text{ von} \end{cases}$$

Như vậy :

– Các cặp oxi hoá / khử có thế khử âm E < 0,00 V có khả năng đẩy H_2 ra khỏi dung dịch axit có nồng độ $[H^+] = 1$ mol/L

– Các cặp oxi hoá / khử có thế khử nhỏ hơn – 0,41 V (E < – 0,41 V) có khả năng đẩy H_2 ra khỏi dung dịch có pH = 7 (tức là $[H^+] = 10^{-7}$ M)

– Các cặp oxi hoá / khử có thế khử nhỏ hơn –0,82 V (E < – 0,82 V) có khả năng đẩy H_2 ra khỏi dung dịch có pH = 14 (tức là $[OH^-] = 1M$)

5.4.2. Nước là chất khử

$$H_2O_{(l)} \rightleftarrows 2H^+_{(aq)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} + 2e$$

$$\text{hay :}\qquad \frac{1}{2}O_{2(k)} + 2H^+_{(aq)} + 2e \rightleftarrows H_2O_{(l)} \qquad E^o = 1,23\ V$$

$$E = 1,23 - 0,059pH \begin{cases} pH = 0 \rightarrow E = +1,23 \text{ von} \\ pH = 7 \rightarrow E = +0,817 \text{ von} \\ pH = 14 \rightarrow E = +0,404 \text{ von} \end{cases}$$

https://tieulun.hopto.org

Như vậy :

– Các cặp oxi hoá / khử có thế khử lớn hơn 1,23 V (E > 1,23 V) có khả năng đẩy O_2 ra khỏi dung dịch nước có pH = 0 (tức là $[H^+] = 1M$)

– Các cặp oxi hoá / khử có thế khử lớn hơn 0,817 V (E > 0,817 V) có khả năng đẩy O_2 ra khỏi dung dịch nước có pH = 7 (tức là $[H^+] = 10^{-7}$ M)

– Các cặp oxi hoá / khử có thế khử lớn hơn 0,404 V (E > 0,404 V) có khả năng đẩy O_2 ra khỏi dung dịch nước có pH = 14 (tức là $[OH^-] = 1M$).

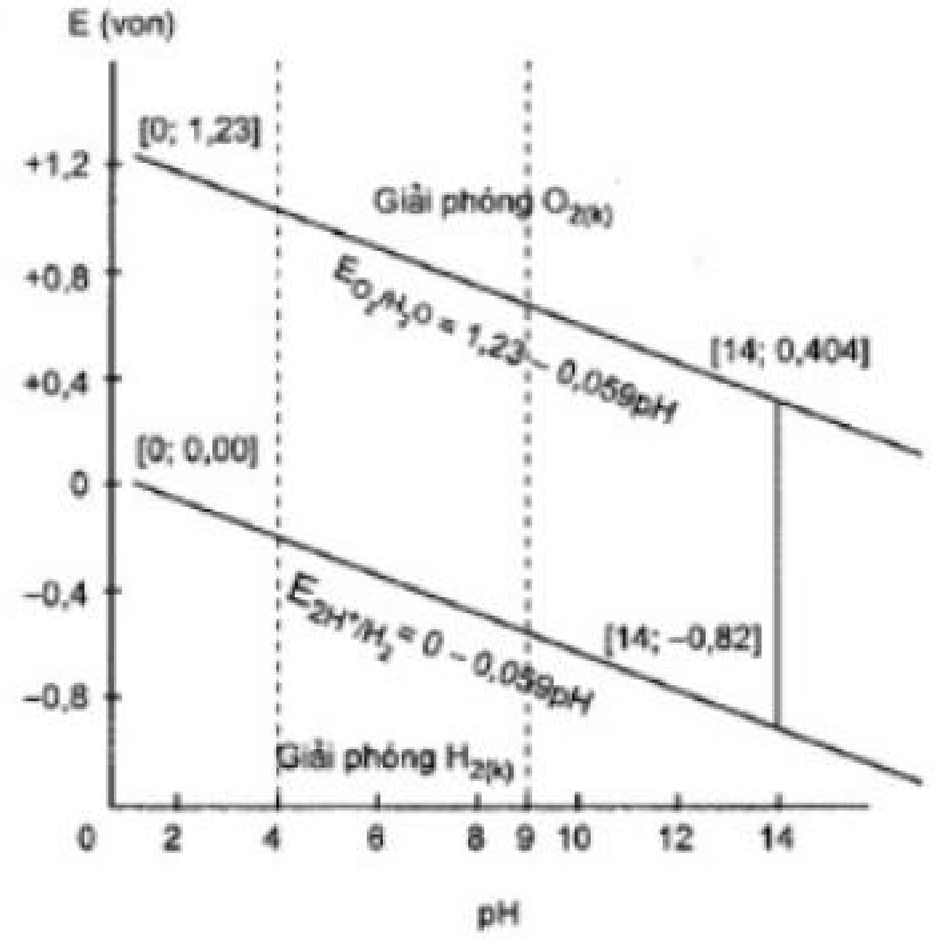
Đối với nước nguyên chất (pH = 7) những chất có thế khử nhỏ hơn – 0,41 V (E < –0,41 V) có khả năng phản ứng với nước giải phóng H_2 ; những chất có thế khử lớn hơn 0,817 V (E > 0,817 V) có khả năng phản ứng với nước giải phóng O_2.

Khu vực bền trong nước tự nhiên được trình bày trên hình 7.6. Hai đường thẳng đứng ở pH = 4 và pH = 9 là những ranh giới ở các độ pH thường gặp ở nước các hồ và các suối.

Đối với các dung dịch nước, khu vực E – pH được giới hạn bởi 1 hình bình hành tạo nên bởi 4 điểm [0 ; 1,23] [14 ; 0,404]

[0 ; 0,00] [14 ; –0,82].

Về mặt đồ thị thì sự phụ thuộc của E vào pH được mô tả theo phương trình $E = E^o - 0{,}059\frac{m}{n}pH$ là những đường thẳng với độ dốc là $0{,}059\frac{m}{n}$.



Hình 7.6. Giản đồ E–pH đối với dung dịch nước.

5.5. Sự tạo thành sản phẩm phản ứng

Như trên đã nói, dựa vào sự biến đổi ΔG của hệ, ta chỉ có thể phán đoán một phản ứng có khả năng xảy ra hay không chứ không thể dự đoán được là nó xảy ra nhanh hay chậm.

Mặt khác, cũng do những yếu tố động học nên đôi khi sản phẩm thực của phản ứng không trùng với sản phẩm ta dự đoán.

Ví dụ sản phẩm của phản ứng giữa kim loại với HNO_3 ở các nồng độ khác nhau là một vấn đề khá phức tạp.

Dựa vào thế khử chuẩn của các bán phản ứng :

$$NO^-_{3(aq)} + 2H^+_{(aq)} + e \rightleftarrows NO_{2(k)} + H_2O_{(l)} \qquad E^o = 0{,}80\ V$$

$$NO^-_{3(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 3e \rightleftarrows NO_{(k)} + 2H_2O_{(l)} \qquad 0{,}96\ V$$

$$NO^-_{3(aq)} + 10H^+_{(aq)} + 8e \rightleftarrows NH^+_{4(aq)} + 3H_2O_{(l)} \qquad 0{,}88\ V$$

ta có thể dự đoán rằng đối với HNO_3 đặc, sản phẩm chủ yếu của phản ứng là NH_3, trong môi trường axit là NH_4^+ (vì thế của bán phản ứng phụ thuộc vào $[H^+]^{10}$, khi tăng nồng độ của H^+ thì thế cũng tăng lên nhanh chóng) còn đối với axit loãng sản phẩm chủ yếu phải là NO_2 (thế của bán phản ứng chỉ phụ thuộc vào $[H^+]^2$).

Trên thực tế, phản ứng lại diễn ra ngược với điều ta dự đoán. Trong các sách giáo khoa, người ta khẳng định rằng :

..."Tuỳ theo nồng độ của axit, nhiệt độ và tính hoạt động của kim loại mà trong phản ứng sinh ra NO_2 (đối với axit đặc, nóng), NO (đối với axit loãng) và NH_3 đối với axit rất loãng, nhưng trong tất cả các phản ứng giữa HNO_3 (đặc hay loãng) và kim loại *không giải phóng hiđro*.

Vì sao như vậy

Trong ví dụ 3, mục 4.3.2 của chương này (mục : Dự đoán độ bền tương đối của các trạng thái oxi hoá của một nguyên tố) ta biết rằng tất cả các axit và oxiaxit của nitơ ở các trạng thái oxi hoá khác nhau (trừ NO_3^-) trong dung dịch nước đều có khả năng tự oxi hoá – khử dần dần và trong mọi trường hợp sản phẩm cuối cùng đều là NO_3^- và N_2.

Ví dụ :

$$2\overset{+4}{N}O_{2(k)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows H\overset{+3}{N}O_{2(aq)} + H\overset{+5}{N}O_{3(aq)}$$

$$2H\overset{+3}{N}O_{2(aq)} \rightleftarrows \overset{+2}{N}O_{(k)} + \overset{+4}{N}O_{2(k)} + H_2O_{(l)}\ v.v...$$

https://tieulun.hopto.org

Ở nhiệt độ thường, NO_2 và NO đều là những chất khí ít tan trong nước. Nếu nồng độ của chúng vượt qua độ tan, chúng sẽ bay hơi mà chưa kịp tự oxi hoá – khử để tạo thành các sản phẩm có số oxi hoá thấp hơn như N_2O, N_2, NH_3 (và cao hơn như NO_3^-). Điều đó xảy ra với HNO_3 đặc (nhất là nóng), có khả năng oxi hoá mãnh liệt, có tốc độ phản ứng lớn và tạo ra một lượng lớn sản phẩm trung gian như NO_2. Do đó, ta hiểu tại sao NO_2 lại tách ra khỏi dung dịch HNO_3 đặc (nóng). Còn đối với HNO_3 loãng thì lượng NO_2 tạo ra chậm hơn, nó có thể tác dụng với nước để tạo ra NO...trước khi nồng độ của nó vượt quá độ tan. Song NO hoà tan trong nước kém hơn NO_2, vì vậy nó có thể tách ra khỏi HNO_3 loãng.

Trong dung dịch HNO_3 rất loãng, NO có thể bị khử tới N_2 và NH_4^+. Mặt khác, cũng cần lưu ý rằng, với HNO_3 đậm đặc, có khả năng xảy ra phản ứng :

$$2NO^-_{3(aq)} + 2H^+_{(aq)} + NO_{(k)} \rightarrow 3NO_{2(k)} + H_2O_{(l)}$$

Như vậy, khi cho HNO_3 đậm đặc tác dụng với kim loại dù có tạo ra NO thì NO lại tác dụng với HNO_3 để giải phóng NO_2.

Mặt khác, ta cũng dự đoán rằng khi cho kim loại tác dụng với HNO_3 có khả năng giải phóng H_2. Nhưng vì thế khử của các cặp NO_3^-/NO_2, NO_3^-/NH_4^+... đều có trị số dương khá lớn, H_2 tạo ra bị HNO_3 oxi hoá nên không bay ra được.

Thực nghiệm cho biết : khi cho kim loại hoạt động mạnh tác dụng với HNO_3 loãng có giải phóng H_2 đồng thời với các oxi nitơ khác. Năm 1962, hai tác giả Nga là Grinbe và Vughina đã lập lại thí nghiệm của Montemartini (người Italia) tiến hành năm 1892 : cho Mg tác dụng với HNO_3 có nồng độ ~ 1M. Các tác giả đã thu được kết quả là khi hoà tan 1g Mg vào một lượng dư HNO_3 thì giải phóng 360 ml H_2. Kết quả này không chênh lệch nhiều so với kết quả của Montemartini.

Sở dĩ như vậy vì H_2 ít tan trong nước, một lượng nhỏ H_2 được tạo ra chưa bị oxi hoá đã bay ra. Tuy nhiên, khi nồng độ HNO_3 tăng lên thì khả năng oxi hoá của HNO_3 tăng, lượng H_2 bị HNO_3 oxi hoá cũng tăng lên và lượng H_2 bay ra càng ít.

Qua ví dụ trên ta thấy, sản phẩm của một phản ứng hoá học chẳng những được quyết định bởi các yếu tố nhiệt động học mà còn chịu tác động của những yếu tố động học.

§6. CÁC PHẢN ỨNG HOÁ HỌC TRONG PIN, ACQUY

Vì có sự chuyển trực tiếp năng lượng hoá học sang năng lượng điện không qua giai đoạn trung gian là nhiệt nên hệ số sử dụng năng lượng hoá học trong các pin rất lớn, có khi đạt tới 90%. Ví dụ trong pin Đanien $[-Zn/ZnSO_4//CuSO_4/Cu+]$ chỉ có 23,85 kJ trong tổng số 234,72 kJ bị chuyển thành nhiệt, còn lại chuyển trực tiếp sang điện năng.

Xét về mặt ứng dụng thực tế, có thể phân các nguồn điện hoá học thành hai nhóm lớn :

a) Các nguồn điện hoá học *sơ cấp* chỉ dùng được một lần, không thể hồi phục sau khi dùng (hoặc có thể hồi phục nhưng không có giá trị kinh tế).

b) Các nguồn điện hoá học *thứ cấp*, sau khi dùng có thể phục hồi lại bằng cách nạp điện.

Không có sự khác nhau về nguyên tắc giữa hai nguồn điện hoá học đó.

Để hiểu rõ thành phần và phản ứng xảy ra trong pin, ta nhắc lại hiện tượng phân cực trong pin.

6.1. Hiện tượng phân cực trong pin

Trong quá trình pin làm việc, vì những nguyên nhân khác nhau, điện thế cực dương giảm dần, điện thế cực âm tăng dần làm cho sức điện động của pin giảm xuống. Hiện tượng này được gọi là *sự phân cực* trong pin.

Có hai hiện tượng phân cực :

a) *Phân cực nồng độ* xảy ra do sự biến đổi nồng độ ion ở khu vực bề mặt điện cực. Ví dụ trong quá trình làm việc của pin Danien

$$(-)Zn/ZnSO_4//CuSO_4/Cu(+)$$

điện cực kẽm bị hoà tan dần làm cho nồng độ của Zn^{2+} trong dung dịch ở khu vực anôt (điện cực âm) tăng lên, do đó thế điện cực kẽm tăng dần

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e \rightleftarrows Zn_{(r)}$$

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^o_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,059}{2}\log[Zn^{2+}]$$

$$[Zn^{2+}] \text{ tăng} \rightarrow E_{Zn^{2+}/Zn} \text{ tăng.}$$

Ngược lại, ở catôt (điện cực dương) ion Cu^{2+} bị khử thành nguyên tử Cu làm cho nồng độ ion Cu^{2+} trong dung dịch ở khu vực điện cực dương giảm xuống làm cho thế điện cực đồng giảm dần :

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e \rightleftarrows Cu_{(r)}$$

https://tieulun.hopto.org

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E^o_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,059}{2}\log[Cu^{2+}]$$

$$[Cu^{2+}] \text{ giảm} \rightarrow E_{Cu^{2+}/Cu} \text{ giảm.}$$

Kết quả là sức điện động của pin giảm xuống vì :

$$E_{pin} = E_{ox} - E_{kh} = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn}$$

b) *Phân cực hoá học*

Phân cực hoá học là hiện tượng phân cực xảy ra do sự biến đổi bản chất hoá học của chất làm điện cực hoặc của dung dịch chất điện li.

Ví dụ có pin sau đây

$$(-)Zn/ZnSO_4 \; // \; \text{dd KCl bão hoà} \; // \; H_2SO_4 \; / \; Pt(+)$$

Khi làm việc, ở catôt (cực dương) ion H^+ bị khử thành H.

$$2H^+_{(aq)} + 2e \rightleftharpoons H_{2(k)}$$

Các nguyên tử H được tạo ra được catôt hấp thụ hoặc kết hợp thành phân tử H_2. Khí hiđro (phân tử và nguyên tử) bị hấp thụ trên bề mặt catôt làm cho dương cực biến thành điện cực hiđro có điện thế thấp hơn và sức điện động của pin giảm xuống.

Việc loại trừ hiện tượng phân cực được gọi là *sự khử phân cực*. Người ta có thể dùng phương pháp khuếch tán (khuấy) hoặc một tác nhân hoá học để kết hợp với các ion giải phóng ra để khử hiện tượng phân cực nồng độ.

Để khử hiện tượng phân cực hoá học có thể dùng phản ứng hoá học để loại trừ chất gây ra hiện tượng phân cực, chẳng hạn dùng chất oxi hoá để loại trừ H_2 trong trường hợp nói trên.

Sau đây sẽ giới thiệu các phản ứng xảy ra trong pin khô (pin Leclanché) và acquy chì là những nguồn điện hoá quan trọng nhất và sau đó là một vài loại pin được sáng chế gần đây.

6.2. Pin sơ cấp

6.2.1. Pin khô (pin Leclanché : đọc là Leclăngsê)

Pin khô là loại pin thông dụng nhất do một kĩ sư người Pháp là Georgeo Leclanché sáng chế năm 1866.

Cực dương (catôt) là *than chì* trộn với MnO_2 và mồ hóng ép lại thành thỏi. Cực âm (anôt) là *kẽm*. Chất điện li là dung dịch amoni clorua trộn với tinh bột để làm thành bột dẻo. Trong dung dịch NH_4Cl, người ta thường thêm vào $ZnCl_2$ và $CaCl_2$ là những chất hút ẩm làm cho bột dẻo khỏi bị khô và làm tăng độ nhớt của dung dịch ; thêm $HgCl_2$

vào để diệt vi khuẩn giữ cho tinh bột khỏi hỏng, vừa tạo hỗn hống với kẽm làm cho bề mặt của kẽm không có lớp oxit (thuỷ ngân được tạo nên do phản ứng xảy ra trên anôt) :

$$Zn_{(r)} + HgCl_{2(aq)} \rightarrow ZnCl_{2(aq)} + Hg_{(l)}$$

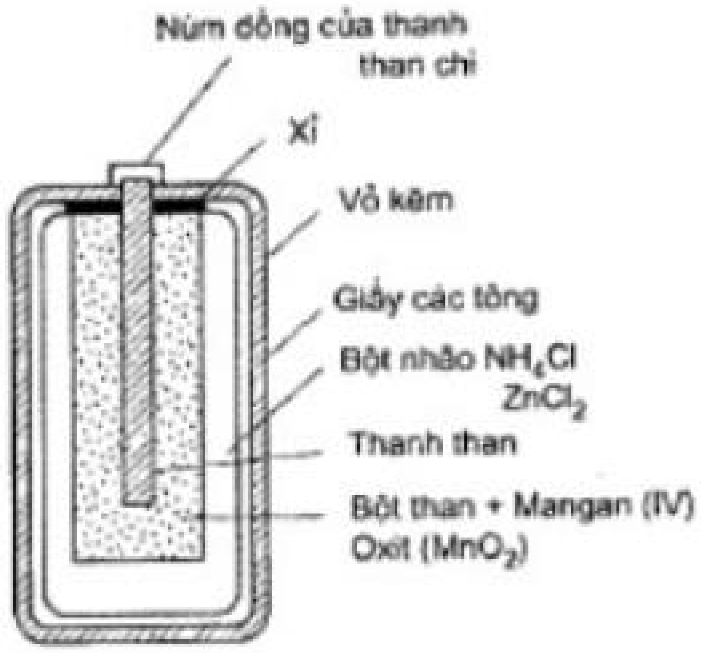
Các phản ứng điện cực :

– Ở anôt (oxi hoá)

$$Zn_{(r)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e$$

– Ở catôt (khử)

$$2NH^+_{4(aq)} + 2e \rightarrow 2NH_{3(k)} + H_{2(k)}.$$



Hình 7.7. Pin Leclanché

Sản phẩm của phản ứng ở catôt là những chất khí mà pin khô lại được gắn kín, nếu không loại bỏ thì có nguy cơ bị nổ. Hơn nữa, nếu để các khí tích tụ sẽ gây ra hiện tượng phân cực hoá, làm giảm sức điện động của pin. Vì vậy pin có chứa MnO_2 là chất oxi hoá mạnh, nó oxi hoá H_2 thành nước.

$$2MnO_{2(r)} + H_{2(k)} \rightarrow Mn_2O_{3(r)} + H_2O_{(l)}$$

(hay MnO(OH))

Còn NH_3 thì kết hợp với ion Zn^{2+} tạo thành ion phức tan :

$$Zn^{2+}_{(aq)} + 4NH_{3(k)} \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}_{(aq)}$$

Khi có mặt ion Cl^- sẽ tạo thành phức chất cloro không tan $[Zn(NH_3)_4]Cl_{2(r)}$ hoặc $[Zn(NH_3)_2]Cl_{2(r)}$.

Phản ứng trên, ngoài tác dụng loại trừ khí NH_3 còn có tác dụng ngăn ngừa sự phân cực hoá nồng độ (do làm giảm nồng độ ion Zn^{2+}).

Tất cả các phản ứng trên dẫn đến quá trình chung xảy ra trong pin như sau, sản ra một sức điện động là 1,5 von.

$$Zn_{(r)} + 2MnO_{2(r)} + 2NH_4Cl_{(r)} \rightarrow Mn_2O_{3(r)} + [Zn(NH_3)_2]Cl_{2(r)} + H_2O_{(l)}$$

(Thật ra phản ứng ở catôt rất phức tạp, cho đến nay người ta vẫn chưa biết được tường tận).

Pin Leclanché được sản xuất thành từng thỏi, có điện thế khoảng 1,5 V ; các thỏi có thể ghép với nhau thành những bộ có điện thế lớn hơn.

https://tieulun.hopto.org

Pin Leclanché được dùng để chạy radio xách tay, đồ chơi, đèn chụp ảnh. Nó có thuận lợi là rẻ, an toàn, có nhiều kích cỡ.

Tuy vậy, pin khô không bền vì cực âm là kẽm tác dụng với các ion axit NH_4^+ làm vỏ kẽm bị han rỉ.

6.2.2. Pin kiềm

Pin kiềm là pin khô cải tiến

Các bán phản ứng về cơ bản là như nhau nhưng chất điện li ở đây là bột dẻo KOH.

Chất điện li bazơ loại trừ hiện tượng tích tụ khí và bảo quản được điện cực kẽm.

Phản ứng điện cực.

– Ở anôt (oxi hoá)

$$Zn_{(r)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow ZnO_{(r)} + H_2O_{(l)} + 2e$$

– Ở catôt (khử)*

$$MnO_{2(r)} + 2H_2O_{(l)} + 2e \rightarrow Mn(OH)_{2(r)} + 2OH^-_{(aq)}$$

– Phản ứng chung :

$$Zn_{(r)} + MnO_{2(r)} + H_2O_{(l)} \rightarrow ZnO_{(r)} + Mn(OH)_{2(r)} \qquad E_{pin} = 1,5\ V$$

Pin kiềm được sử dụng tương tự pin khô.

Thuận lợi : Không có sự giảm thế đột ngột do tích tụ khí, bền hơn pin khô, an toàn, nhiều kích cỡ.

Bất tiện : Đắt hơn pin khô.

6.2.3. Pin thuỷ ngân và pin bạc

Pin thuỷ ngân và pin bạc khá giống nhau.

Anôt của cả hai loại pin đều bằng kẽm trong môi trường bazơ.

Catôt đều bằng thép. Pin thuỷ ngân dùng HgO làm chất oxi hoá, còn pin bạc thì dùng Ag_2O. Các chất phản ứng rắn được ngăn cách với KOH bằng giấy ẩm (làm cầu nối).

Phản ứng điện cực :

– Ở anôt (oxi hoá)

$$Zn_{(r)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow ZnO_{(r)} + H_2O_{(l)} + 2e$$

* Có thể coi phản ứng ở catôt như sau :

$$2MnO_{2(r)} + H_2O_{(l)} + 2e \rightarrow Mn_2O_{3(r)} + 2OH^-_{(aq)}$$

– Ở catôt (khử)

• Pin thuỷ ngân

$$HgO_{(r)} + H_2O_{(l)} + 2e \rightarrow Hg_{(l)} + 2OH^-_{(aq)}$$

• Pin bạc

$$Ag_2O_{(r)} + H_2O_{(l)} + 2e \rightarrow 2Ag_{(r)} + 2OH^-_{(aq)}$$

– Phản ứng chung

• Pin thuỷ ngân

$$Zn_{(r)} + HgO_{(r)} \rightarrow ZnO_{(r)} + Hg_{(l)} \qquad E_{pin} = 1,3\ V$$

• Pin bạc

$$Zn_{(r)} + Ag_2O_{(r)} \rightarrow ZnO_{(r)} + 2Ag_{(r)} \qquad E_{pin} = 1,6\ V$$

Công dụng : Pin thuỷ ngân dùng chạy đồng hồ, máy tính.

Pin bạc dùng chạy camera, máy điều hoà nhịp tim, máy trợ thính.

Thuận lợi : Cả hai đều rất nhỏ, có thế hiệu tương đối lớn.

Pin bạc có thế hiệu ổn định và không độc.

Bất tiện : Pin thuỷ ngân hỏng thải ra thuỷ ngân là chất độc.

Pin bạc khá đắt tiền.

6.3. Pin thứ cấp

Pin sơ cấp chỉ dùng được một lần như pin khô (pin Leclanché), pin kiềm, pin thuỷ ngân, pin bạc...Khi hết không thể nạp để dùng lại được.

Ngược lại, pin thứ cấp có thể nạp điện và dùng lại được : đó là acquy, pin nicad v.v...

6.3.1. Acquy

Acquy là một thiết bị để tích trữ điện năng bằng cách chuyển điện năng thành hoá năng, khi cần lại chuyển dần hoá năng thành điện năng để dùng.

Về nguyên tắc, acquy là một pin mà các điện cực hoạt động được theo hai chiều : khi phóng điện thì hoạt động như một pin, khi nạp điện thì hoạt động như một bình điện phân.

Người ta phân biệt hai loại acquy : acquy axit và acquy kiềm. Acquy axit là acquy chì. Acquy kiềm thường dùng là acquy sắt – niken. Acquy chì được sử dụng rộng rãi hơn.

Acquy chì

Trong acquy chì cực âm (anôt) là chì xốp (chất khử).

https://tieulun.hopto.org

Cực dương (catôt) là chì đioxit không tan và được ép lại (chất oxi hoá).

Các điện cực được ngâm vào dung dịch H_2SO_4 khoảng 40%.

I. Khi phóng điện

Chì xốp bị oxi hoá thành ion Pb^{2+} và tấm chì tích điện âm.

$$Pb_{(r)} \rightarrow Pb^{2+}_{(aq)} + 2e \qquad E^o = 0{,}356\ V \text{ (quá trình oxi hoá)}$$

Sau đó ion Pb^{2+} kết hợp với ion SO_4^{2-} của axit sunfuric tạo thành $PbSO_4$ không tan phủ lên điện cực chì.

$$Pb^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)} \rightarrow PbSO_{4\,(r)} \text{ (kết tủa)}$$

Như vậy, quá trình xảy ra ở anôt khi phóng điện là :

$$Pb_{(r)} + SO^{2-}_{4(aq)} \rightarrow PbSO_{4\,(r)} + 2e$$

(anôt điện cực âm, trong quá trình phóng điện)

Electron di chuyển qua mạch ngoài đến catôt là PbO_2. Ở đó với sự hiện diện của ion H^+, chì đioxit PbO_2 bị khử thành ion Pb^{2+}. Ở đây, ion Pb^{2+} cũng kết hợp với ion SO_4^{2-} của axit sunfuric tạo thành $PbSO_4$ không tan phủ lên điện cực chì đioxit PbO_2.

$$PbO_{2(r)} + 4H^+_{(aq)} + 2e \rightarrow Pb^{2+}_{(aq)} + 2H_2O \quad E^o = 1{,}685\ V \text{ (quá trình oxi hoá)}$$

$$Pb^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)} \rightarrow PbSO_{4(r)} \quad \text{(kết tủa)}$$

$$PbO_{2(r)} + 4H^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)} \rightarrow PbSO_{4(r)} + 2H_2O_{(l)}$$

Đó là quá trình xảy ra ở catôt (điện cực dương) khi phóng điện.

Phản ứng chung và thế khử chuẩn của pin

$$Pb_{(r)} + SO^{2-}_{4(aq)} \rightarrow PbSO_{4(r)} + 2e \qquad E^o = -(-0{,}356\ V)$$

$$PbO_{2(r)} + 4H^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)} + 2e \rightarrow PbSO_{4(r)} + 2H_2O_{(l)} \qquad E^o = +1{,}685\ V$$

$$Pb_{(r)} + PbO_{2(r)} + \underbrace{4H^+_{(aq)} + 2SO^{2-}_{4(aq)}}_{2H_2SO_4} \rightarrow 2PbSO_{4(r)} + 2H_2O_{(l)} \qquad E^o_{pin} = 2{,}041\ V$$

Phóng điện là quá trình toả năng lượng đồng thời xảy ra sự giảm nồng độ của H_2SO_4. Do đó, dựa vào việc đo tỉ trọng của dung dịch H_2SO_4 bằng phù kế có thể biết được mức độ phóng điện của acquy.

Mỗi pin cung cấp một thế hiệu khoảng 2 V. Acquy ôtô 12 V được ghép nối tiếp 6 pin.

Sau khi phóng hết điện, hai điện cực của acquy trở nên giống nhau, đều biến thành $PbSO_4$. Muốn dùng lại, phải nạp điện cho acquy.

II. Khi nạp điện

Phải dùng một dòng điện một chiều bên ngoài để tạo ra quá trình ngược lại. Lớp $PbSO_4$ được chuyển lại thành chì kim loại (anôt) và chì đioxit (catôt) ; axit sunfuaric cũng được tái sinh.

Ở catôt (điện cực âm) xảy ra phản ứng :

$$PbSO_{4(r)} + 2e \rightarrow Pb_{(r)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

Ở anôt (điện cực dương)

$$PbSO_{4(r)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow PbO_{2(r)} + 4H^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)} + 2e$$

Nạp điện là quá trình thu năng lượng. Khi nạp điện nồng độ H_2SO_4 tăng lên. Quá trình nạp điện được tiến hành cho đến khi ở anôt toàn bộ $PbSO_4$ biến thành Pb. Khi đó đến lượt H^+ bị khử :

$$2H^+_{(aq)} + 2e \rightarrow H_{2(k)}$$

Khí H_2 tạo thành thoát ra khỏi dung dịch tạo thành bọt làm acquy "sôi" ở cuối giai đoạn nạp điện.

Có thể biểu diễn cả hai quá trình nạp điện và phóng điện bằng phương trình phản ứng sau :

$$2PbSO_{4(r)} + 2H_2O_{(l)} \underset{\text{phóng điện}}{\overset{\text{nạp điện}}{\rightleftharpoons}} PbO_{2(r)} + Pb_{(r)} + 2H_2SO_{4(aq)}$$

Có điều đáng lưu ý là :

– Khi phóng điện, acquy hoạt động như một pin : anôt là điện cực âm và catôt là điện cực dương.

– Khi nạp điện, acquy hoạt động như một bình điện phân : anôt bây giờ là cực dương còn catôt là điện cực âm.

6.3.2. Pin Nicad (Niken–cađimi)

Pin nicad là pin thứ cấp, có thể nạp lại, nhẹ, bền hơn pin khô (Leclanché). Pin nicad được dùng trong các thiết bị vô tuyến, máy tính, các thiết bị ghi hình.

Trong pin nicad, anôt là cađimi, còn catôt là niken oxit (III), chất điện li là bazơ.

https://tieulun.hopto.org

Phản ứng điện cực :

– Ở anôt (oxi hoá)

$$Cd_{(r)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow Cd(OH)_{2(r)} + 2e$$

– Ở catôt (khử)

$$2NiO(OH)_{(r)} + 2H_2O_{(l)} + 2e \rightarrow 2Ni(OH)_{2(r)} + 2OH^-_{(aq)}$$

– Phản ứng chung :

$$Cd_{(r)} + 2NiO(OH)_{(r)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow 2Ni(OH)_{2(r)} + Cd(OH)_{2(r)} \qquad E = 1,40\ V$$

Sức điện động của pin nicad hơi nhỏ hơn pin Leclanché. Cần lưu ý là chất thải của pin là cađimi – một chất độc.

6.3.3. Pin liti

Pin liti là một loại pin mới được sáng chế gần đây.

Anôt của pin là liti và catôt là oxit (hay sunfua) của một kim loại chuyển tiếp như MnO_2, TiS_2 v.v... Chất điện li là một polime có khả năng cho ion Li^+ di chuyển qua mà không cho electron qua.

Phản ứng điện cực

– Ở anôt (oxi hoá)

$$Li_{(r)} \rightarrow Li^+ \text{ (chất điện li rắn)} + e$$

– Ở catôt (khử)

$$MnO_{2(r)} + Li^+ + e \rightarrow LiMnO_{2(r)}$$

– Phản ứng chung : $Li_{(r)} + MnO_{2(r)} \rightarrow LiMnO_{2(r)}$ $\qquad E = 3\ V$

Khi nạp lại pin thì xẩy ra phản ứng ngược lại.

Pin loại nhỏ (dạng cúc áo) được dùng chạy đồng hồ, máy tính bỏ túi, loại lớn dùng chạy máy tính xách tay.

Điểm ưu việt của pin này là có năng lượng rất cao/ tỉ số khối lượng. Từ dưới 7 g kim loại có thể sản ra 1 mol electron (1 Faraday) [khối lượng mol nguyên tử của liti là 6,94 g)

Tuy vậy, pin liti tương đối đắt tiền.

6.4. Pin nhiên liệu

Pin nhiên liệu dùng phản ứng cháy để sản ra điện năng.

Cũng như các pin khác, các chất phản ứng bị ngăn cách thành các bán phản ứng (các nhiên liệu không cháy) và các electron được di chuyển qua mạch ngoài.

Chẳng hạn, *pin nhiên liệu hiđro – oxi* gồm các điện cực là cacbon xốp có chứa kim loại chuyển tiếp làm xúc tác và ngâm vào chất điện li là Na_2CO_3 nóng chảy.

Phản ứng điện cực

– Ở anôt (oxi hoá)

$$H_{2(k)} + CO^{2-}_{3(l)} \rightarrow H_2O_{(k)} + CO_{2(k)} + 2e$$

– Ở catôt (khử)

$$\frac{1}{2}O_{2(k)} + CO_{2(k)} + 2e \rightarrow CO^{2-}_{3(l)}$$

– Phản ứng chung :

$$H_{2(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow H_2O_{(k)} \qquad E_{pin} = 1,2\ V$$

Hoặc cũng pin nhiên liệu trên nhưng thay chất điện li bằng một bazơ như KOH.

Phản ứng điện cực :

– Ở catôt :

$$O_{2(k)} + 2H_2O + 4e \xrightarrow{\text{xúc tác}} 4OH^-$$

Ion OH^- di chuyển qua chất điện li là một dung dịch bazơ đến anôt. Ở đây, H_2 bị oxi hoá thành nước.

– Ở anôt :

$$H_{2(k)} + 2OH^- \rightarrow 2H_2O_{(h)} + 2e$$

– Phản ứng chung :

$$2H_{2(k)} + O_{2(k)} \rightarrow 2H_2O_{(h)} \qquad E_{pin} = 0,9\ V$$

Trong cả hai trường hợp, phản ứng chung đều là phản ứng đốt cháy H_2 dư bằng oxi để tạo thành nước nhưng sự cháy thực tế không xẩy ra. Hầu hết năng lượng hoá học từ sự tạo thành liên kết H – O đã chuyển trực tiếp sang điện năng chứ không chuyển thành nhiệt như trong phản ứng cháy.

Pin nhiên liệu trên đã được dùng để cung cấp thêm điện và nước nguyên chất (sau khi ngưng tụ hơi nước) trong các chương trình bay vào vũ trụ như tàu Apollo, tàu con thoi...

Pin nhiên liệu có ưu việt là có hiệu suất rất cao, chuyển đổi khoảng 75% năng lượng hoá học (năng lượng liên kết) trong các nhiên liệu thành điện năng. Trong khi đó, các

https://tieulun.hopto.org

nhà máy nhiệt điện chỉ biến đổi được khoảng 40% năng lượng liên kết trong than thành điện năng và một động cơ ô tô chỉ biến đổi ~ 25% năng lượng liên kết trong xăng thành năng lượng di chuyển xe.

Là một nguồn điện năng dễ di chuyển, sạch ; nhiều pin nhiên liệu không sản ra chất làm ô nhiễm môi trường như :

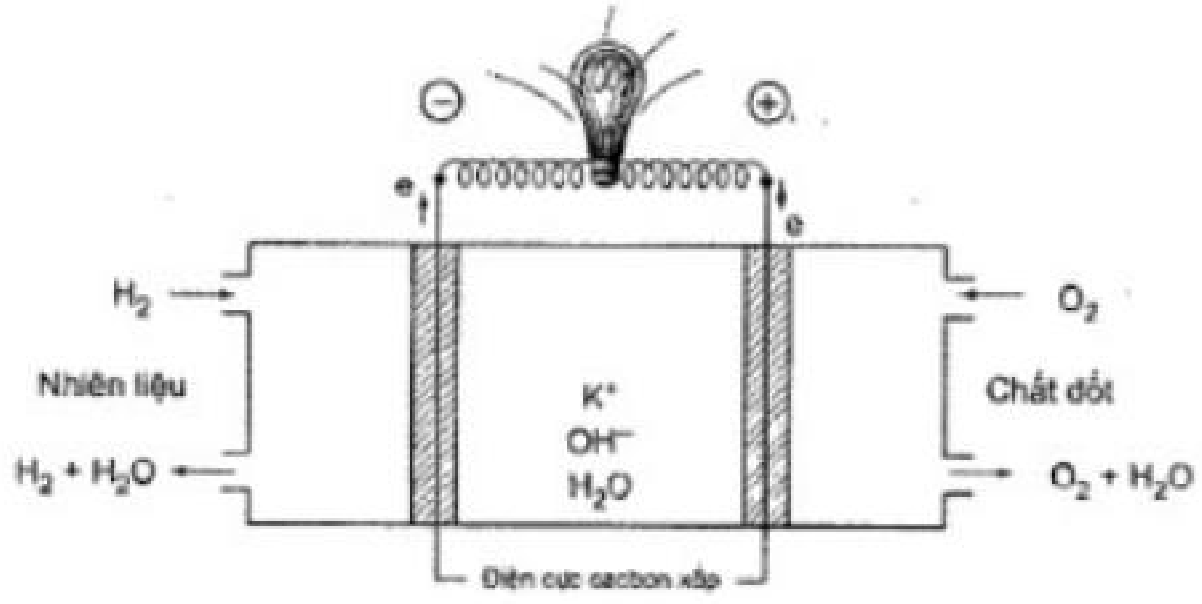
$$2NH_{3(k)} + \frac{3}{2}O_{2(k)} \rightarrow N_{2(k)} + 3H_2O_{(l)}$$

$$N_2H_{4(k)} + O_{2(k)} \rightarrow N_{2(k)} + 2H_2O_{(l)}$$

$$CH_{4(k)} + 2O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)} + 2H_2O_{(l)}$$

Về nguyên tắc pin nhiên liệu là pin thứ cấp nhưng trên thực tế, người ta liên tục hoặc định kì cung cấp nhiên liệu không cần thiết thực hiện phản ứng ngược lại.

Bất tiện : Cũng như các pin thông thường khác, pin nhiên liệu không tích trữ được điện năng ; chúng chỉ có thể vận hành với dòng liên tục các chất phản ứng. Các vật liệu làm điện cực và nhiên liệu còn đắt giá thành của pin nhiên liệu quá cao nên chỉ dùng trong những ngành công nghiệp mũi nhọn.



Hình 7.8. Sơ đồ pin nhiên liệu H_2 / O_2

6.5. Một số loại pin mới được sáng chế

Để hạn chế nạn ô nhiễm môi trường do đó khí thải ô tô chạy xăng xả ra, người ta đang khuyến khích chạy ô tô bằng điện năng và hiện nay đã có nhiều ôtô chạy hoàn toàn bằng acquy chì.

Tuy nhiên, acquy chì có nhược điểm là cồng kềnh và công suất tương đối thấp tính theo trọng lượng. Vì vậy, người ta đã sáng chế và thử nghiệm nhiều loại pin mới, sau đây là hai ví dụ có nhiều triển vọng.

6.5.1. Pin nhôm – không khí

Pin nhôm – không khí tương tự như pin nhiên liệu, người ta phải định kì hay liên tục cung cấp nhiên liệu (nhôm, không khí).

Anôt bằng nhôm bị oxi hoá.

Oxi từ một luồng không khí ẩm bị khử ở catôt bằng than chì xốp.

Chất điện li là NaOH (dung dịch).

Phản ứng điện cực :

– Ở anôt (oxi hoá)

$$4[Al_{(r)} + 4OH^-_{(aq)} \rightarrow Al(OH)^-_{4\,(aq)} + 3e]$$

– Ở catôt (khử)

$$3[O_{2(k)} + 2H_2O_{(l)} + 4e \rightarrow 4OH^-_{(aq)}]$$

– Phản ứng chung : $4Al_{(r)} + 3O_{2(k)} + 6H_2O_{(l)} + 4OH^-_{(aq)} \rightarrow 4Al(OH)^-_{4(aq)}$ $E_{pin} = 2,7$ V

Cũng giống như pin liti nói trên, pin nhôm – không khí cung cấp một năng lượng rất lớn tính theo khối lượng vì cứ 9 gam sản ra 1 mol electron (1 Farađây) $M_{Al} = 27$ g/mol

$$\frac{1}{3}Al \rightarrow \frac{1}{3}Al^{3+} + e$$

Người ta dự tính rằng một xe con có thể chạy mấy nghìn cây số với lượng nhôm trong một acquy 250 kg (trước khi phải thêm nhôm).

6.5.2. Pin natri – lưu huỳnh

Ngược lại với các pin truyền thống trong đó các điện cực là chất rắn và chất điện li là chất lỏng, loại pin mới này gồm các điện cực là chất lỏng ngăn cách nhau bằng một chất điện li rắn. Natri nóng chảy ($T_{nc} = 98$°C) là anôt và lưu huỳnh (S_8) nóng chảy ($T_{nc} = 113$ °C) là catôt trộn với bột than để tăng độ dẫn điện.

Electron được tách ra từ natri (anôt) đi qua mạch ngoài và khử S_8 thành ion polisunfua. Chất điện li là một hỗn hợp oxit nhôm, magiê, natri cho ion Na^+ đi qua và đến được với các ion nS^{2-}.

Phản ứng điện cực :

– Ở anôt (quá trình oxi hoá)

$$2Na_{(l)} \rightarrow 2Na^+_{(l)} + 2e$$

– Ở catôt (quá trình khử)

$$\frac{n}{8}S_{8(l)} + 2e \rightarrow nS^{2-}_{(l)}$$

– Phản ứng chung : $2Na_{(l)} + \frac{n}{8}S_{8(l)} + 2e \rightarrow Na_2S_{n\,(l)}$ $E_{pin} = 2,1$ V

Khi nạp lại, các phản ứng diễn ra theo chiều ngược lại.

https://tieulun.hopto.org

Pin Na–S có thể cung cấp năng lượng lớn hơn từ 4 đến 5 lần đối với một đơn vị khối lượng so với acquy chì. Số lần phóng điện và nạp điện cũng lớn hơn khoảng 3 lần.

Tuy vậy, tốc độ xe chạy với acquy này chỉ trung bình và thời gian phóng điện tương đối ngắn : một xe BMW được trang bị acquy Na–S 265 kg chạy với tốc độ 100 km/h trên quãng đường không phải nạp điện là 160km. Hơn nữa phải giữ nhiệt độ ~ 350 °C để giữ cho chất phản ứng và sản phẩm phản ứng ở trạng thái nóng chảy.

§7. SỰ ĐIỆN PHÂN

Phần trên ta đã biết : *Pin sản ra điện năng từ năng lượng hoá học của một phản ứng oxi hoá – khử tự diễn biến*. Còn nguyên tắc của điện phân thì ngược lại : *dùng một nguồn điện ngoài để thực hiện một phản ứng oxi hoá – khử không có khả năng tự diễn biến.*

7.1. Sự vận hành của một bình điện phân

Trước hết ta xét một pin điện, chẳng hạn pin thiếc–đồng.

Ở anôt, thiếc bị oxi hoá thành ion thiếc (II).

Ở catôt, ion đồng (II) bị khử thành đồng kim loại phủ lên điện cực

$Sn_{(r)} \rightarrow Sn^{2+}_{(aq)} + 2e$ [anôt, oxi hoá]

$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow Cu_{(r)}$ [catôt, khử]

$Sn_{(r)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Sn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(r)}$ $E^o_{pin} = +0,48$ V

$\Delta G^o_{p.ứ} = -2FE^o_{p.ứ} = -93$ kJ (phản ứng tự diễn biến).

Phản ứng nghịch trong pin không tự diễn biến vì $E^o_{pin} < 0$ và $\Delta G^o_{p.ứ\,nghịch} > 0$

$Sn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(r)} \rightarrow Sn_{(r)} + Cu^{2+}_{(aq)}$ $E^o_{pin} = -0,48$ V

$\Delta G^o_{p.ứ\,nghịch} = -2FE^o_{p.ứ\,nghịch} = +93$ J.

Tuy nhiên, ta có thể làm cho quá trình nghịch đó xảy ra nếu ta dùng một nguồn điện ngoài có thế hiệu lớn hơn E^o_{pin} (E' > 0,48 V).

Kết quả là ta đã biến đổi một pin thành một bình điện phân và thay đổi bản chất của các điện cực.

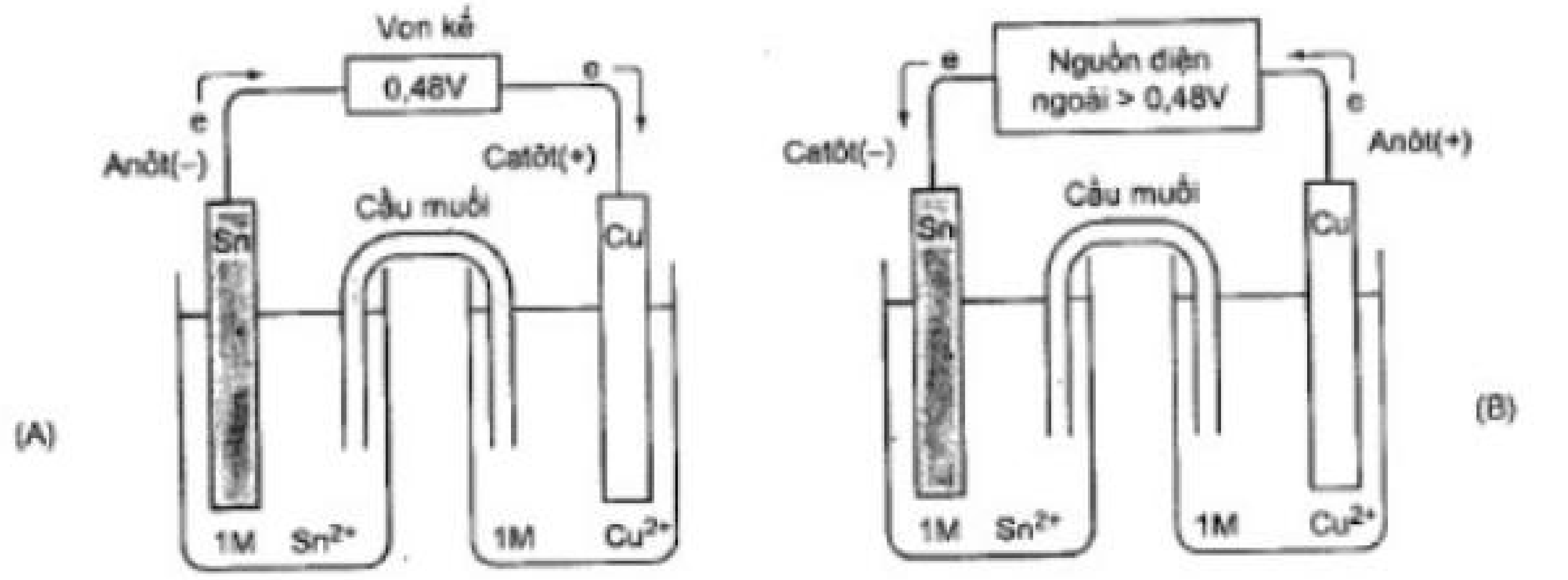
anôt của pin bây giờ là catôt của bình điện phân.

catôt của pin bây giờ là anôt của bình điện phân.

$Cu_{(r)} \rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2e$ [anôt, oxi hoá]

$Sn^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow Sn_{(r)}$ [catôt, khử]

Hình vẽ sau minh hoạ những điều vừa trình bày :



Oxi hóa $Sn_{(r)} \rightarrow Sn^{2+}_{(aq)} + 2e$ *Khử* $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow Cu(r)$

Phản ứng chung $Sn(r) + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Sn^{2+}_{(aq)} + Cu(r)$

Khử $Sn^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow Sn_{(r)}$ *Oxi hóa* $Cu_{(r)} \rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2e$

Phản ứng chung $Cu_{(r)} + Sn^{2+}_{(aq)} \rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + Sn_{(r)}$

Hình 7.9

Phản ứng thiếc – đồng là cơ sở của pin điện và bình điện phân.

A – Phản ứng tự diễn biến giữa Sn và Cu^{2+} trong pin đã sản ra một dòng điện có điện thế là 0,48 V.

B – Nếu cung cấp một nguồn điện ngoài có điện thế lớn hơn 0,48 V thì thiết bị trên đã biến đổi thành một bình điện phân và phản ứng không tự diễn biến giữa Cu và Sn^{2+} đã được thực hiện.

Cần chú ý rằng có sự thay đổi dấu của các điện cực và chiều di chuyển của các electron.

Cần chú ý rằng : *Trong bình điện phân cũng như trong pin điện, sự oxi hoá bao giờ cũng xảy ra ở anôt và sự khử bao giờ cũng xảy ra ở catôt, chiều di chuyển của electron và dấu của các điện cực đều ngược lại.*

– *Trong pin điện* electron sinh ra ở anôt nên anôt có dấu âm ; electron bị lấy đi từ catôt (catôt mất electron) nên có dấu dương.

– *Trong bình điện phân*, nguồn điện ngoài hoạt động như một "máy bơm electron", lấy electron từ anôt (anôt mất electron nên có dấu dương) và chuyển electron đến catôt, catôt nhận electron nên có dấu âm.

https://tieulun.hopto.org

BẢNG 7.6. SO SÁNH PIN ĐIỆN VÀ BÌNH ĐIỆN PHÂN.

	ΔG	E	Tên	Điện cực Quá trình	Dấu
Pin	< 0	> 0	Anôt	oxi hoá	–
Pin	< 0	> 0	Catôt	khử	+
Điện phân	> 0	< 0	Anôt	oxi hoá	+
Điện phân	> 0	< 0	Catôt	khử	–

7.2. Điện phân muối nóng chảy

7.2.1. Điện phân muối nóng chảy nguyên chất

Trong điện phân muối nóng chảy, bản thân muối nóng chảy là chất điện li, các ion bị hút về các điện cực trái dấu : cation bị hút về catôt (cực âm) và anion về anôt (cực dương).

Các cation bị khử và các anion bị oxi hoá.

Chẳng hạn khi điện phân canxi clorua nóng chảy thì ion Ca^{2+} bị khử và ion Cl^- bị oxi hoá.

Anôt (cực +) $2Cl^-_{(l)} \rightarrow Cl_{2(k)} + 2e$ (oxi hoá)

Catôt (cực –) $2Ca^{2+}_{(l)} + 2e \rightarrow Ca_{(r)}$ (khử)

$Ca^{2+}_{(l)} + 2Cl^-_{(l)} \xrightarrow{\text{đ.p}} Ca_{(r)} + Cl_{2(k)}$ phản ứng điện phân

Trong công nghiệp, các kim loại hoạt động mạnh như canxi, magiê, natri và các phi kim như Cl_2, Br_2 ..., đều được điều chế theo phương pháp trên.

7.2.2. Điện phân hỗn hợp muối nóng chảy

Khi điện phân hỗn hợp muối nóng chảy thì theo quy luật chung là : *Chất nào dễ bị oxi hoá hơn (dễ mất electron) thì bị oxi hoá ở anôt ; chất nào dễ bị khử hơn (dễ nhận electron) thì bị khử ở catôt.*

Cần chú ý rằng, khi điện phân hỗn hợp muối nóng chảy, ta không thể dùng bảng thế điện cực E° để xét độ mạnh tương đối của chất oxi hoá và chất khử. Như ta đã biết, các giá trị của E° là để xét khả năng biến đổi từ ion của một chất trong dung dịch nước thành đơn chất.

$$M^{n+}_{(aq)} + ne \rightarrow M_{(r)} \text{ (ở điều kiện tiêu chuẩn)}$$

còn ở đây, đối với các muối nóng chảy, không có ion *trong dung dịch nước*. Thế điện cực của các kim loại trong muối nóng chảy và trong dung dịch nước khác nhau.

Bảng dưới đây ghi thế điện cực của một số kim loại trong muối clorua nóng chảy của chúng ở 700 °C làm ví dụ.

BẢNG 7.7. BẢNG THẾ ĐIỆN CỰC CỦA MỘT SỐ KIM LOẠI TRONG MUỐI CLORUA NÓNG CHẢY CỦA CHÚNG Ở 700 °C.

Điện cực	Thế (Von)	Điện cực	Thế (Von)	Điện cực	Thế (Von)
Li^+/Li	– 2,39	Ca^{2+}/Ca	– 2,36	La^{3+}/La	– 2,15
Na^+/Na	– 2,37	Sr^{2+}/Sr	– 2,35	Sn^{2+}/Sn	– 0,06
K^+/K	– 2,51	Ba^{2+}/Ba	– 2,60	Pb^{2+}/Pb	– 0,10
Rb^+/Rb	– 2,60	Zn^{2+}/Zn	– 0,41	Mn^{2+}/Mn	– 0,86
Cs^+/Cs	– 2,66	Cd^{2+}/Cd	– 0,26	Co^{2+}/Co	+ 0,05
Ag^+/Ag	+ 0,18	Hg^{2+}/Hg	+ 0,16	Ni^{2+}/Ni	– 0,01
Be^{2+}/Be	– 0,90	Al^{3+}/Al	– 0,59	Th^{4+}/Th	– 1,20
Mg^{2+}/Mg	– 1,59	Tl^+/Tl	– 0,45		

Trên đây chỉ nêu một số dữ kiện làm ví dụ. Nói chung người ta dựa vào quy luật biến đổi tính kim loại, phi kim của các nguyên tố trong bảng tuần hoàn để xét đoán xem ion nào có mặt trong hỗn hợp muối nóng chảy dễ nhận và dễ mất electron hơn.

Ví dụ :

Khi điện phân một hỗn hợp muối nóng chảy NaBr và $MgCl_2$ người ta thu được chất gì ở mỗi điện cực?

Viết phương trình phản ứng điện cực và phương trình điện phân.

Giải

Trong hỗn hợp muối NaBr và $MgCl_2$ nóng chảy có :

Các chất oxi hoá là Na^+ và Mg^{2+}

Các chất khử là Br^- và Cl^-

– Đối với cation ở catôt (cực –).

Ta biết rằng *kim loại nào có năng lượng ion hoá lớn* (hút electron chặt chẽ hơn) thì *cation của nó dễ nhận electron hơn* (chất oxi hoá mạnh hơn) cation của kim loại có năng lượng ion hoá nhỏ.

Theo đầu bài, Mg ở bên phải Na trong chu kì 3 mà năng lượng ion hoá của các nguyên tố tăng từ trái qua phải. Vậy Mg có năng lượng ion hoá lớn hơn Na. Khi là ion Mg^{2+}, nó là chất oxi hoá mạnh hơn Na^+ nên dễ bị khử hơn.

$$Mg^{2+}_{(l)} + 2e \rightarrow Mg_{(l)} \quad \text{[catôt, khử]}$$

https://tieulun.hopto.org

– *Đối với anion ở anôt* (cực +)

Cũng tương tự như đối với kim loại, *phi kim nào có độ âm điện nhỏ hơn* (giữ electron kém chặt chẽ hơn) thì *anion của nó dễ mất electron hơn* (là chất khử mạnh hơn).

Trong nhóm VIIA của bảng tuần hoàn, Br nằm dưới Cl, độ âm điện giảm từ trên xuống dưới, vì vậy độ âm điện của Br thấp hơn của Cl. Do đó, khi là anion, Br^- dễ bị mất electron hơn Cl^- hay nói khác đi Br^- là chất khử mạnh hơn Cl^- nên bị oxi hoá ở anôt.

$$2Br^-_{(l)} \rightarrow Br_{2(k)} + 2e \qquad \text{[anôt, oxi hoá]}$$

Phương trình điện phân :

$$Mg^{2+}_{(l)} + 2Br^-_{(l)} \xrightarrow{đ.p} Mg_{(l)} + Br_{2(k)}.$$

7.3. Điện phân dung dịch muối

7.3.1. Điện phân nước

Trước khi xét điện phân dung dịch muối, ta hãy xét sự điện phân nước.

Nước đặc biệt nguyên chất rất khó điện phân vì có rất ít ion để dẫn điện. Tuy nhiên, nếu cho thêm một ít muối không tham gia vào quá trình điện phân (như Na_2SO_4) thì sự điện phân sẽ xảy ra nhanh chóng.

– *Ở anôt (cực +)*, nước bị oxi hoá (thật ra oxi bị oxi hoá vì số oxi hoá của O tăng từ – 2 đến 0)

$$2H_2O_{(l)} \rightarrow O_{2(k)} + 4H^+_{(aq)} + 4e \qquad -E = -0,82\ V\ \text{[oxi hoá]}$$

– *Ở catôt (cực –)*, nước bị khử (thật ra hidro bị khử vì số oxi hoá của hidro giảm từ + 1 đến 0)

$$2\left[2H_2O_{(l)} + 2e \rightarrow H_{2(k)} + 2OH^-_{(aq)}\right] \qquad E = -0,42\ V\ \text{[khử]}$$

– Phản ứng chung : $2H_2O_{(l)} \rightarrow 2H_{2(k)} + O_{2(k)}$ $\qquad E = -1,24\ V$

Cần lưu ý rằng thế của các bán phản ứng không phải chỉ là thế chuẩn vì nồng độ của $[H^+]$ và $[OH^-]$ đều bằng $1,0 \times 10^{-7}$ M chứ không phải là 1M.

Các giá trị E ở đây được tính theo phương trình Nec. Chẳng hạn thế ở anôt :

$$E = E^o - \frac{0,059}{n}\lg\left[p_{O_2} \times [H^+]^4\right]$$

Ở đây n = 4 và $p_{O_2} = 1atm$

Thế oxi hoá chuẩn của nước là –1,23 V.

$$E = -1,23 - \left\{\frac{0,059}{4}\log\left[1 \times (1,0 \times 10^{-7})^4\right]\right\}$$

$$E = -1,23 - \left[\frac{0,059}{4}.4\log 10^{-7}\right] = -0,82\ V.$$

7.3.2. Điện phân dung dịch muối

Dung dịch muối là hỗn hợp các ion và nước.

Khi hai bán phản ứng có khả năng xảy ra ở một điện cực thì *bán phản ứng nào có thế dương hơn (hoặc kém âm hơn) sẽ xảy ra.*

Ví dụ điện phân dung dịch kali iođua (KI)

Khi điện phân dung dịch KI, các chất oxi hoá có mặt ở catôt là K^+ và H_2O.

– *Ở catôt* (cực –)

$$K^+_{(aq)} + e \rightarrow K_{(r)} \qquad E^o = -2,93\ V$$

$$2H_2O_{(l)} + 2e \rightarrow H_{2(k)} + 2OH^-_{(aq)} \qquad E^o = -0,42\ V\ \text{[khử]}$$

Ở đây, nước có thế điện cực kém âm hơn nên dễ bị khử hơn, do đó H_2 được tạo thành ở catôt.

– *Ở anôt* (cực +)

Các chất khử có mặt là I^- và H_2O.

$$2I^-_{(aq)} \rightarrow I_{2(r)} + 2e \qquad E^o = -0,53\ V\ \text{[oxi hoá]}$$

$$2H_2O_{(l)} \rightarrow O_{2(k)} + 4H^+_{(aq)} + 4e \qquad E^o = -0,82\ V$$

Ở đây, I^- có thế điện cực kém âm hơn nên dễ bị oxi hoá hơn H_2O vì vậy, I_2 được tạo thành ở anôt.

Tuy nhiên, nếu chỉ dựa vào sự so sánh thế điện cực để dự đoán sản phẩm của phản ứng thì không phải lúc nào cũng đúng.

Đó là do có hiện tượng quá thế.

7.4. Quá thế và ý nghĩa thực tiễn của quá thế

Thực tế quá trình oxi hoá anion ở anôt và quá trình khử cation ở catôt thường khá phức tạp vì có kèm theo những quá trình phụ khác. Ví dụ :

– Sự xây dựng mạng lưới tinh thể khi kim loại được giải phóng.

– Sự tạo thành phân tử khí, bọt khí và lớp khí bị hấp thụ trên bề mặt. Do đó phải tiêu tốn thêm một lượng năng lượng.

https://tieulun.hopto.org

Chính vì vậy mà điện thế cần thiết đi thực hiện quá trình oxi hoá – khử ở các điện cực khác với thế oxi hoá – khử chuẩn E^o của chất đó. Phần thế hiệu lớn hơn thế oxi hoá – khử chuẩn được gọi là *quá thế*. Chẳng hạn quá thế của khí H_2 và O_2 được tạo thành trên điện cực kim loại là 0,4 V và 0,6 V.

Quá thế phụ thuộc vào nhiều yếu tố :

– Bản chất của điện cực.

– Bản chất của cation bị khử hay anion bị oxi hoá.

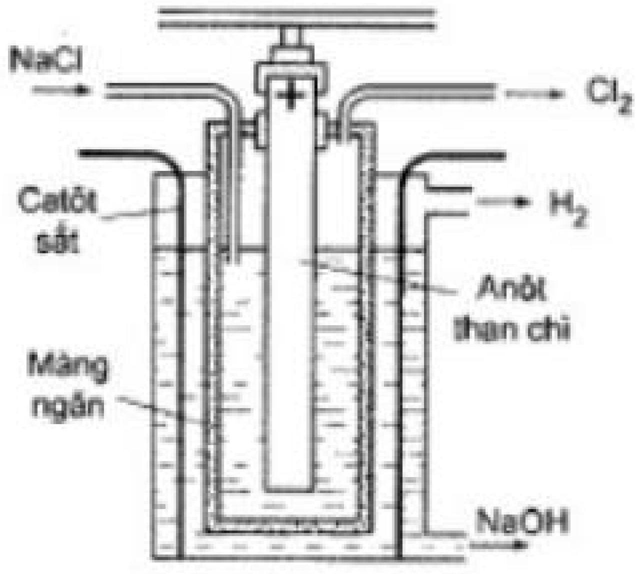
– Mật độ dòng điện, nhiệt độ,...

Chẳng hạn quá thế của hiđro ở các điện cực khác nhau (trong cùng điều kiện nhiệt độ phòng, mật độ dòng điện $0{,}01 A/cm^2$) được ghi sau đây :

Điện cực kim loại	Pt	Au	Fe	Cu	Zn	Hg	Sn	Pb
Quá thế (von)	– 0,07	– 0,39	– 0,56	– 0,58	– 0,75	– 1,04	– 1,08	– 1,09

Quá thế có ý nghĩa thực tiễn rất lớn.

– ***Ví dụ 1.***



Hình 7.10. Điện phân dung dịch NaCl với catôt sắt.

Sản xuất clo trong công nghiệp bằng phương pháp *điện phân dung dịch NaCl đậm đặc với catôt bằng sắt và anôt bằng than chì.*

– *Ở catôt* (cực –) bằng sắt.

$$Na^+_{(aq)} + e \rightarrow Na_{(r)} \qquad E^o = -2{,}71 \text{ V}$$

$$2H_2O_{(l)} + 2e \rightarrow H_{2(k)} + 2OH^-_{(aq)}$$

$$E^o = -0{,}42 \text{ V}$$

Quá thế của hiđro trên điện cực Fe là –0,56 V.

Thế phân huỷ của hiđro là :

$$E = -0{,}42 \text{ V} + (-0{,}56 \text{ V}) \simeq -1 \text{ V}$$

Nước có thế kém âm hơn Na^+, dễ bị khử hơn Na^+ nên H_2 được tạo thành ở catôt.

– *Ở anôt (cực +) bằng than chì.*

$$2H_2O_{(l)} \rightarrow O_{2(k)} + 4H^+_{(aq)} + 4e \qquad E^o = -0{,}82 \text{ V}$$

Nếu cộng cả quá thế của O_2 trên điện cực than chì là – 0,6V thì thế phân huỷ của oxi

$$E = (-0{,}82 \text{ V}) + (-0{,}6 \text{ V}) = -1{,}42 \text{ V}.$$

$$2Cl^-_{(aq)} \rightarrow Cl_{2(k)} + 2e \qquad E = -1{,}36 \text{ V (oxi hoá)}$$

Vì thế phân huỷ của clo (–1,36 V) kém âm hơn thế phân huỷ của oxi (–1,42 V) nên Cl_2 được tạo thành ở anôt chứ không phải O_2.

Như vậy, nếu không có quá thế của oxi thì thế phân huỷ của oxi là – 0,82 V kém âm hơn thế phân huỷ của clo (–1,36 V) và O_2 sẽ được tạo thành ở anôt.

Nhờ có quá thế của oxi lớn nên mới có thể sản xuất Cl_2 – một trong số 10 hoá chất quan trọng nhất trong công nghiệp bằng phương pháp điện phân dung dịch NaCl, một nguồn nguyên liệu rẻ tiền và dồi dào nhất. Khoảng 95% lượng Cl_2 được sản xuất theo phương pháp này.

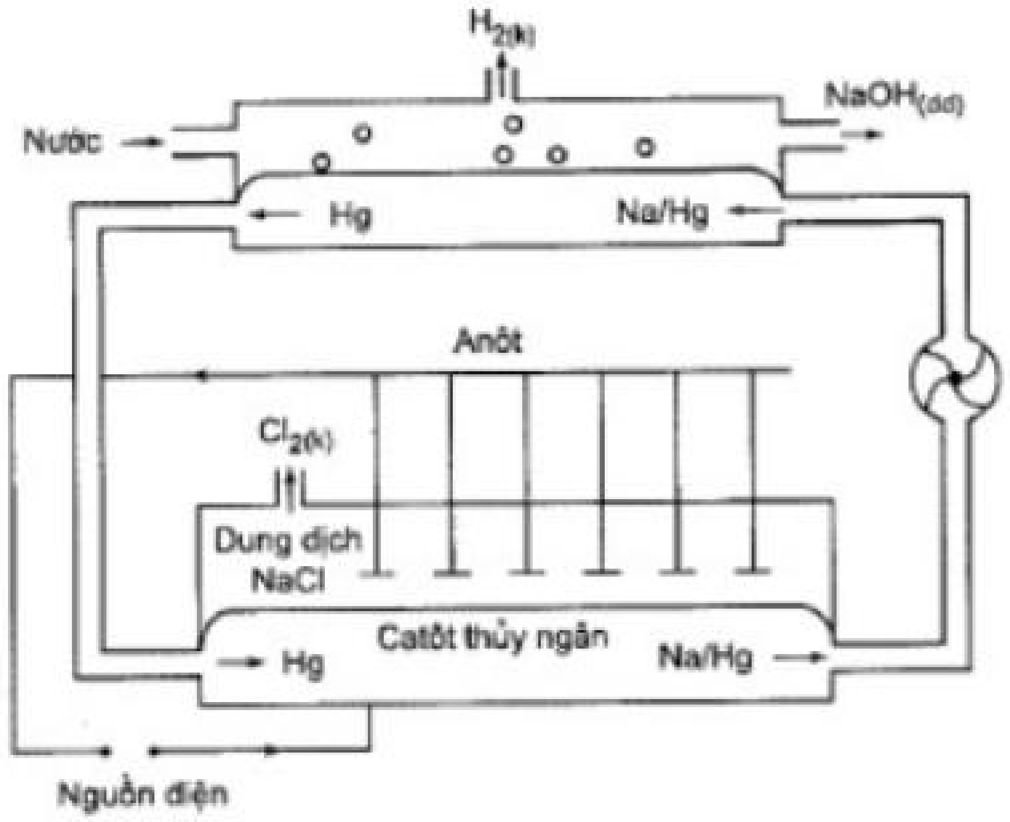
Kết quả của sự điện phân dd NaCl đậm đặc là sản xuất được Cl_2, NaOH và H_2 – những hoá chất có giá trị. Riêng Cl_2, hàng năm thế giới sản xuất tới khoảng 30 triệu tấn !

– ***Ví dụ 2 :***

Sản xuất NaOH bằng phương pháp *điện phân dung dịch* NaCl *đậm đặc với catôt bằng thuỷ ngân và anôt bằng than chì.*

Vì quá thế của hiđro trên điện cực thuỷ ngân đặc biệt lớn (~ 1 V) nên trong điện phân dung dịch NaCl đậm đặc, nếu dùng thuỷ ngân làm catôt thì Na^+ sẽ phóng điện để tạo thành Na chứ không phải H^+ phóng điện để tạo thành H_2.

Ngược lại, nếu dùng platin chẳng hạn làm catôt thì H_2 sẽ được tạo thành chứ không phải Na vì quá thế của hiđro trên điện cực platin rất nhỏ (–0,07 V).



Hình 7.11. Điện phân dung dịch NaCl bằng catôt Hg.

Các quá trình xảy ra ở các điện cực :

– *Ở anôt* (cực +) bằng than chì

Tương tự ví dụ 1.

https://tieulun.hopto.org

– *Ở catôt (cực –) bằng thuỷ ngân*

Natri được tạo thành chứ không phải hiđro.

$$2Na^{+}_{(aq)} + 2e \rightarrow 2Na_{(l)}$$

Natri được giải phóng hoà tan trong Hg tạo thành hỗn hống Na/Hg.

Sau đó cho phản ứng với H_2O tạo thành H_2 và dung dịch NaOH.

$$\underbrace{Na/Hg_{(l)}}_{\text{hỗn hống}} + H_2O_{(l)} \rightarrow \underbrace{Na^{+}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)}}_{\text{dd NaOH}^{*}} + \frac{1}{2}H_{2(k)} + \underbrace{Hg_{(l)}}_{\text{Hg được thu hồi và đưa vào sản xuất.}}$$

Tất cả các sản phẩm điện phân (Cl_2, NaOH, H_2) đều là những vật liệu rất có giá trị đối với công nghiệp hoá học, lại được sản xuất từ nước biển là nguồn nhiên liệu dồi dào nhất mà lại rẻ tiền.

Từ hai ví dụ trên, ta có thể rút ra một số kết luận sau. Bằng phương pháp điện phân dung dịch muối :

1. *Cation* của các kim loại kém hoạt động *có thể bị khử* thành kim loại như Au, Ag, Cu, Cr, Pt, Cd...

2. *Cation* của các kim loại hoạt động hơn *không thể bị khử* như kim loại nhóm IA, IIA, Al (trừ trường hợp dùng thuỷ ngân làm catôt như đã nêu trong ví dụ 2 do quá thế tạo thành H_2 trên điện cực Hg đặc biệt lớn).

Trong dung dịch muối của các kim loại này, *H_2O bị khử thành H_2 và OH^-*.

3. Do quá thế tạo thành O_2 lớn, *các anion bị oxi hoá* bao gồm các halogenua (trừ F^-).

4. Các anion *không bị oxi hoá* bao gồm F^- và các oxoanion thường gặp như SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}...

Trong dung dịch, *nước bị oxi hoá thành O_2 và H^+*

7.5. Định luật Faraday về điện phân

Lượng chất được tạo thành ở mỗi điện cực tỉ lệ thuận với điện lượng qua bình điện phân.

---

* Điện phân dung dịch NaCl đậm đặc với *catôt Hg* thu được NaOH đậm đặc hơn và tinh khiết hơn là theo phương pháp điện phân NaCl với *catôt bằng sắt* như đã nêu trong ví dụ 1. Nhưng vì Hg độc nên phải thay bằng phương pháp màng bán thấm.

Ví dụ : 1 mol electron khử được 1 mol Ag^+ hay 0,5 mol Cu^{2+} hay 0,33 mol Al^{3+} theo các bán phản ứng sau :

$$Ag^{+}_{(aq)} + e \rightarrow Ag_{(r)}$$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow Cu_{(r)}$$

$$Al^{3+}_{(aq)} + 3e \rightarrow Al_{(r)}$$

Như ta đã biết :

Điện tích của 1 electron là $1,6021 \times 10^{-19}$ C

Điện tích của 1 mol electron là :

$$1,6021 \times 10^{-19}\ \text{C/ electron} \times 6,0229 \times 10^{23}\ \text{electron/mol} = 96.489\ \text{C/mol e}$$

(thường lấy tròn là 96500 C).

Điện lượng này được gọi là Faraday và kí hiệu là F.

Ta không thể đo trực tiếp điện lượng nhưng ta có thể đo được cường độ dòng điện (I) là điện lượng đi qua dây dẫn trong một đơn vị thời gian. Theo hệ SI thì đơn vị cường độ dòng điện là ampe (A). Ampe được định nghĩa là 1 culông đi qua dây dẫn trong một giây.

$$1\ \text{ampe} = 1\ \text{culông/giây hay } 1A = \frac{1C}{s}$$

Như vậy, cường độ dòng điện nhân với thời gian = điện lượng.

cường độ dòng điện	×	thời gian	=	điện lượng
I	×	t	=	Q

$$\text{hay}\quad A \times s = \frac{C}{s} \times s = C$$

Biết được điện lượng qua bình điện phân ta quy về lượng sản phẩm được tạo thành.

Mỗi bán phản ứng ta nêu trong ví dụ trên cho biết : số mol chất phản ứng, số mol electron, số mol sản phẩm được tạo thành vì chứa đựng những thông tin để trả lời câu hỏi :

– Lượng chất được tạo thành là bao nhiêu khi có một điện lượng đã biết đi qua, hay ngược lại.

– Điện lượng đi qua bình điện phân là bao nhiêu để tạo thành một lượng chất đã biết.

Để áp dụng định luật Faraday cần :

1. Cân bằng bán phản ứng để tìm số mol electron cần thiết để tạo ra 1 mol sản phẩm.

2. Dùng hằng số Faraday ($F = 9,65 \times 10^4$ C/mol e) để tìm điện tích tương ứng.

https://tieulun.hopto.org

3. Dùng khối lượng mol để tìm điện tích cần thiết đối với khối lượng sản phẩm đã biết.

Các bài toán áp dụng định luật Faraday thường xoay quanh các vấn đề : tính cường độ dòng điện, khối lượng các chất hoạt thời gian dòng điện đi qua.

– Ví dụ 1 :

Cần bao nhiêu thời gian để điều chế 3,0 g $Cl_{2(k)}$ bằng phương pháp điện phân dung dịch NaCl đậm đặc với dòng điện 12A.

Giải

Trong bình điện phân, Cl_2 được tạo thành ở anôt theo phương trình phản ứng :

$2Cl^-_{(aq)}$	$\rightarrow$ $Cl_{2(k)}$	+	2e
2 mol Cl^-	1 mol Cl_2		2 mol e
(70,90 g)	(70,90 g)		$2(6,02 \times 10^{23}$ e)
			2(96500 C)

Bán phản ứng cho biết, cứ 2 mol electron đi qua dung dịch điện phân sẽ tạo thành 1 mol Cl_2. Như vậy ta cần tìm điện lượng đi qua vì như vậy ta sẽ tìm được số mol electron.

$$3{,}0g\ Cl_2 \times \frac{1 mol Cl_2}{70{,}90 g Cl_2} \times \frac{2 mol e}{1 mol Cl_2} \times \frac{9{,}65\times10^4 C}{1 mol e} = 8{,}2 \times 10^3 C$$

Điện tích = cường độ dòng điện × thời gian

Q = I × t

$$t(s) = \frac{Q(C)}{I(A) \text{ hay } \frac{C}{s}} = 8{,}2 \times 10^3 C \times \frac{s}{12C} = 6{,}8 \times 10^2 s\ (\sim 11 \text{ phút})$$

– Ví dụ 2 :

Tính khối lượng đồng được tạo ra ở catôt khi cho dòng điện 2,50A qua dung dịch $CuSO_4$ trong 50,0 phút.

Giải

Phương trình phản ứng khử ion Cu^{2+} thành Cu kim loại ở catôt

$Cu^{2+}_{(aq)}$	+ 2e	$\rightarrow$	Cu	
1 mol	$2(6{,}02 \times 10^{23}$ e)		1 mol	[khử]
(63,5 g)	2(96500 C)		(63,5 g)	

Qua bán phản ứng trên, ta thấy cứ 2 mol electron (hay 2 × 96500 C) đi qua dung dịch điện phân sẽ tạo thành 1 mol Cu (hay 63,5 g)

– Trước hết ta tính điện tích đi qua dung dịch.

$$Q = I \times t = 50{,}0 \text{ min} \times \frac{60 s}{1 min} \times \frac{2{,}50 C}{s} = 7{,}50 \times 10^3 \text{ C.}$$

– Khối lượng Cu được tạo thành khi $7{,}50 \times 10^3$ C đi qua dung dịch

$$7{,}50 \times 10^3 C \times \frac{1 mol e}{96500 C} \times \frac{63{,}5 g}{2 mol e} = 2{,}47 g \text{ Cu}$$

– Ví dụ 3 :

Tính thể tích khí O_2 được tạo thành ở điều kiện chuẩn do nước bị oxi hoá khi điện phân dung dịch $CuSO_4$ trong ví dụ 2.

Giải

Phương trình phản ứng oxi hoá nước ở anôt :

$2H_2O_{(l)}$	$\rightarrow$ $O_{2(k)} + 4H^+_{(aq)}$	+	4e
	1 mol		$4(6{,}02 \times 10^{23}$ e)
	22,4L		4(96.500 C)

Điện lượng qua bình điện phân là $7{,}50 \times 10^3$ C. Cứ 4(96.500 C) qua bình điện phân sẽ tạo thành 22,4L O_2 ở điều kiện chuẩn.

Vậy thể tích O_2 được tạo thành trong điện phân là :

$$7{,}50 \times 10^3 C \times \frac{1 mol e}{96.500 C} \times \frac{22{,}4 L O_2}{4 mol e} = 0{,}435 \text{ L}$$

– Ví dụ 4 :

Khí H_2 là một nhiên liệu của tương lai (chẳng hạn làm pin nhiên liệu) và có thể được sản xuất bằng phương pháp điện phân nước (có pha thêm một chút H_2SO_4 để tăng độ dẫn điện). H_2 được tạo thành ở catôt và O_2 ở anôt.

Nếu điện thế tối thiểu cần thiết cho điện phân là 1,23 V (không tính đến quá thế), hãy tính số kilowatt giờ cần tiêu thụ để sản xuất 1,00kg H_2 khí.

Giải

a) Phản ứng tạo thành H_2 ở catôt :

$$2H_3O^+_{(aq)} + 2e \rightarrow H_{2(k)} + 2H_2O_{(l)} \qquad \text{[khử]}$$

Muốn sản xuất 1 mol H_2 cần 2 mol electron

https://tieulun.hopto.org

Số mol H_2 tương ứng với 1,00 kg H_2 :

$$1{,}00 \times 10^3\,g\left(\frac{1\,mol\,H_2}{2{,}016\,g\,H_2}\right) = 4{,}96 \times 10^2\ mol\ H_2$$

Muốn sản xuất 1,00kg H_2, số mol e cần thiết là :

$$4{,}16 \times 10^2\ mol\ H_2 \times \left(\frac{2\,mol\,e}{1\,mol\,H_2}\right) = 9{,}92 \times 10^2\ mol\ e$$

hay :
$$9{,}92 \times 10^2\ mol\ e\left(\frac{9{,}65 \times 10^4\,C}{1\ mole}\right) = 9{,}57 \times 10^7\,C$$

b) Tính số jun cần thiết :

Số jun = culông × von

= $9{,}57 \times 10^7$ C × 1,23 V

= $1{,}18 \times 10^8$ jun.

c) Tính số kilowatt giờ (kWh)

1 watt = 1 jun/sec

$$1\ kWh = (1000\ watt)(1h)\left(\frac{3600s}{h}\right)\left(\frac{1J/s}{watt}\right) = 3{,}60 \times 10^6\,J.$$

Số kWh cần tiêu thụ :

$$Số\ kWh = 1{,}18 \times 10^8\,J\left(\frac{1\,kWh}{3{,}60 \times 10^6\,J}\right) = 32{,}7\ kWh.$$

§8. CHUẨN ĐỘ OXI HOÁ – KHỬ

Cũng như trong chuẩn độ axit – bazơ : người ta dùng một bazơ để tìm nồng độ của một axit (hay ngược lại) ; trong chuẩn độ oxi hoá – khử người ta dùng nồng độ đã biết của một chất oxi hoá để tìm nồng độ chưa biết của một chất khử (hay ngược lại).

Trong chuẩn độ axit – bazơ, điểm cuối xuất hiện khi số mol OH^- thêm vào đúng bằng số mol H^+ có trong dung dịch axit.

Trong chuẩn độ oxi hoá – khử, điểm cuối xuất hiện khi số mol chất oxi hoá và chất khử đúng bằng hệ số tỉ đối (khi đó số electron chất khử mất đi bằng số mol chất oxi hoá nhận vào).

Ion pemanganat MnO_4^- là chất oxi hoá rất phổ biến trong chuẩn độ oxi hoá – khử vì nó là chất oxi hoá mạnh lại có màu đặc trưng nên đồng thời được dùng làm chất chỉ thị.

Chẳng hạn, trong dung dịch axit, ion MnO_4^- oxi hoá ion Fe^{2+} để xác định nồng độ của nó theo phương trình phản ứng

$$MnO^-_{4(aq)} + 5Fe^{2+}_{(aq)} + 8H^+_{(aq)} \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 5Fe^{3+}_{(aq)} + 4H_2O_{(aq)}$$

màu tím — không màu

Chừng nào ion Fe^{2+} còn có mặt trong dung dịch, nó khử ion MnO_4^- (màu tím) thành ion Mn^{2+} (không màu). Khi tất cả ion Fe^{2+} bị oxi hoá hết, một giọt dung dịch MnO_4^- thêm vào đã chuyển dung dịch thành màu tím.

Sự đổi màu dung dịch báo hiệu điểm cuối đã xuất hiện.

Sau đây ta xem một số ví dụ về chuẩn độ oxi hoá – khử.

– Ví dụ 1

Tính thể tích dung dịch $KMnO_4$ 0,0200M cần thiết để oxi hoá 40,0 mL dung dịch $FeSO_4$ 0,100M trong môi trường axit sunfuric.

Giải :

Phương trình phản ứng :

$$MnO^-_{4(aq)} + 5Fe^{2+}_{(aq)} + 8H^+_{(aq)} \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 5Fe^{3+}_{(aq)} + 4H_2O_{(aq)}$$

1 mol — 5 mol

Số mol Fe^{2+} cần chuẩn độ là :

$$số\ mol\ Fe^{2+} = 40{,}0\ mL \times \frac{0{,}100\,mol\,Fe^{2+}}{1000\,mL} = 4{,}00 \times 10^{-3}\ mol\ Fe^{2+}$$

Số mol MnO_4^- cần thiết :

$$Số\ mol\ MnO_4^- = 4{,}00 \times 10^{-3}\ mol\ Fe^{2+} \times \frac{1\,mol\,MnO_4^-}{5\,mol\,Fe^{2+}} = 8{,}00 \times 10^{-4}\ mol\ MnO_4^-$$

Ta biết số mol $KMnO_4$ = số mol MnO_4^-

Thể tích dung dịch $KMnO_4$ 0,0200 M chứa $8{,}00 \times 10^{-4}$ mol MnO_4^-

$$số\ mL\ dd\ KMnO_4 = 8{,}00 \times 10^{-4}\,mol\ KMnO_4 \times \frac{1000\,mL\,dd\,KMnO_4}{0{,}0200\,mol\,dd\,KMnO_4}$$

$$= 40{,}0\ mL\ dd\,KMnO_4.$$

– Ví dụ 2

Ion Ca^{2+} rất cần thiết cho sự đông của máu và cho nhiều quá trình sinh hoá khác. Nồng độ ion Ca^{2+} trong máu không bình thường là biểu hiện của một số bệnh tật.

https://tieulun.hopto.org

Muốn xác định nồng độ Ca^{2+}, người ta cho 1,00 mL máu người tác dụng với dung dịch axit oxalic $H_2C_2O_4$ để tạo kết tủa canxi oxalat (CaC_2O_4) rồi hoà tan kết tủa trong dung dịch H_2SO_4 loãng. Sau đó, oxi hoá dung dịch CaC_2O_4 bằng $KMnO_4$.

Dung dịch này cần 2,05 mL dung dịch $KMnO_4$ $4,88 \times 10^{-4}$ M để đạt tới điểm cuối của phép chuẩn độ.

a) Tính số mol ion Ca^{2+}.

b) Tính nồng độ ion Ca^{2+} theo mg Ca^{2+} / 100 mL máu.

Giải

a) Phương trình phản ứng oxi hoá CaC_2O_4 bằng $KMnO_4$:

$$\underset{\text{tím}}{2KMnO_{4(aq)}} + 5CaC_2O_{4(aq)} + 8H_2SO_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{không màu}}{2MnSO_{4(aq)}} + K_2SO_{4(aq)} + 5CaSO_{4(aq)} + 10CO_{2(k)} + 8H_2O_{(l)}$$

– Số mol $KMnO_4$ đã được dùng để đạt tới điểm cuối:

$$\text{Số mol } KMnO_4 = 2,05 \text{ mL dd} \times \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} \times \frac{4,88 \times 10^{-4} \text{ mol } KMnO_4}{1\text{L dd}}$$

$$= 1,00 \times 10^{-6} \text{ mol } KMnO_4$$

– Số mol CaC_2O_4 được chuẩn độ:

$$\text{Số mol } CaC_2O_4 = 1,00 \times 10^{-6} \text{ mol } KMnO_4 \times \frac{5 \text{ mol } CaC_2O_4}{2 \text{ mol } CaC_2O_4}$$

$$= 2,50 \times 10^{-6} \text{ mol } CaC_2O_4$$

– Theo công thức của canxi oxalat thì số mol Ca^{2+} bằng số mol CaC_2O_4 tức là bằng *$2,50 \times 10^{-6}$ mol Ca^{2+}*

b) Biểu thị nồng độ ion Ca^{2+}:

$$\text{Số mol } Ca^{2+} \text{ trong 100 mL máu} = \frac{2,50 \times 10^{-6} \text{ mol } Ca^{2+}}{1,00 \text{ mL máu}} \times 100$$

$$= 2,50 \times 10^{-4} \text{ mol } Ca^{2+} / 100 \text{ mL máu}$$

Số mg Ca^{2+} trong 100 ml máu =

$$\frac{2,50 \times 10^{-4} \text{ mol } Ca^{2+}}{100 \text{ mL máu}} \times \frac{40,08 \text{ g } Ca^{2+}}{1 \text{ mol } Ca^{2+}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 10,0 \text{ mg } Ca^{2+} / 100 \text{ mL máu.}$$

– *Ví dụ 3*

Công thức của vitamin C là $C_6H_8O_6$. Nó là một axit đồng thời cũng là một chất khử.

Muốn xác định lượng vitamin C, người ta dùng một dung dịch nước Br_2:

$$C_6H_8O_{6(aq)} + \underset{\text{nâu}}{Br_{2(aq)}} \rightarrow \underset{\text{không màu}}{2HBr_{(aq)}} + C_6H_6O_6$$

Biết rằng để xác định lượng vitamin C chứa trong một viên thuốc có khối lượng là 1 g người ta cần 27,85 mL dung dịch brom 0,102 M để đạt tới điểm cuối.

Tính lượng vitamin C chứa trong viên thuốc đó theo gam.

Giải

– Phương trình phản ứng chuẩn độ vitamin C: theo đầu bài

– Số mol Br_2 dùng trong chuẩn độ:

$$0,02785 \cancel{\text{L dd } Br_2} \times \left(\frac{0,102 \text{ mol } Br_2}{\cancel{\text{L dd } Br_2}}\right) = 2,84 \times 10^{-3} \text{ mol } Br_2$$

– Theo phương trình phản ứng trên thì cứ 1 mol vitamin C cần 1 mol Br_2. Vậy số mol vitamin C cần chuẩn độ bằng số mol Br_2 tức là $2,84 \times 10^{-3}$ mol vitamin C.

– Lượng vitamin C theo gam:

$$2,84 \times 10^{-3} \text{ mol } C_6H_8O_6 \times \left(\frac{176,1 \text{ g } C_6H_8O_6}{1 \text{ mol } C_6H_8O_6}\right) = 0,500 \text{ g vitamin C.}$$

§9. PHẢN ỨNG OXI HOÁ – KHỬ TRONG MÔI TRƯỜNG KHÔ

Như trên đã nêu, các phản ứng xảy ra trong dung dịch nước có tầm quan trọng đặc biệt, vì vậy ta đã để phần lớn thời gian nghiên cứu các phản ứng xảy ra trong dung dịch.

Tuy nhiên nhiều phản ứng xảy ra trong môi trường khô (không có nước) trong đó có phản ứng nhiệt luyện (để sản xuất kim loại từ quặng) có ý nghĩa thực tiễn rất lớn. Vì vậy ta không thể không xét đến.

Như đã biết, oxi chiếm khoảng 50% khối lượng của vỏ quả đất, lại là nguyên tố có tính phi kim mạnh (chỉ sau có flo), vì vậy không lấy gì làm lạ khi ta thấy rằng nhiều kim loại tồn tại trong tự nhiên dưới dạng hợp chất với oxi.

Nếu kim loại tồn tại dưới dạng sunfua hay ở mức độ ít hơn, dưới dạng cacbonat, thì cũng dễ chuyển thành dạng oxit.

Như vậy, *vấn đề cơ bản trong luyện kim là khử quặng oxit của chúng bằng các chất khử hoá học thích hợp ở nhiệt độ cao.*

https://tieulun.hopto.org

Chất khử thường dùng trong phòng thí nghiệm là *hiđro* và trong công nghiệp là *cacbon* (dưới dạng than cốc).

Trong phòng thí nghiệm :

Ví dụ : $WO_{3(r)} + 3H_{2(k)} \xrightarrow{t^o} W_{(r)} + 3H_2O_{(k)}$

$Fe_2O_{3(r)} + 3H_{2(k)} \xrightarrow{t^o} 2Fe_{(r)} + 3H_2O_{(k)}$

Vì H_2 và H_2O dễ bay hơi nên độ tinh khiết của các sản phẩm của phản ứng chỉ phụ thuộc vào độ tinh khiết của quặng oxit.

Trong công nghiệp dùng cacbon (chế biến thành than cốc) để khử quặng là phương pháp quan trọng nhất vì than cốc là chất khử sẵn có, rẻ tiền.

Ví dụ : $PbO_{(r)} + C_{(r)} \xrightarrow{t^o} Pb_{(l)} + CO_{(k)}$

$SnO_{2(r)} + 2C_{(r)} \xrightarrow{t^o} Sn_{(l)} + 2CO_{(k)}$

Nhưng tại sao lại có thể dùng hiđro và cacbon để khử oxit kim loại, hay nói khác đi tại sao hiđro và cacbon lại có thể đẩy được nhiều kim loại ra khỏi hợp chất của chúng? Nếu ta chú ý đến vị trí của hiđro trong dãy hoạt động hoá học của các kim loại thì hiđro đứng gần cuối dãy, hơn nữa năng lượng ion hoá (thước đo khả năng nhường electron) của hiđro là 1312 kJ/mol, còn lớn hơn cả năng lượng ion hoá của clo –một phi kim mạnh – là 1251 kJ/mol. Còn cacbon là một phi kim ! Vậy cơ sở lí thuyết của phương pháp nhiệt luyện là gì?

9.1. Sự phụ thuộc của năng lượng tự do vào nhiệt độ (ΔG^o – T). Giản đồ Enlinhgam (Ellingham)

Đối với phản ứng khử quặng cũng như mọi phản ứng khác, tiêu chuẩn xác định khả năng phản ứng là sự biến đổi năng lượng tự do của hệ :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

ΔG có giá trị càng âm, phản ứng càng có nhiều khả năng xảy ra và ΔG của phản ứng tạo thành hợp chất (ΔG_{tt}) có giá trị càng âm thì hợp chất càng bền.

Người ta thường dùng giá trị của năng lượng tự do chuẩn ΔG^o vì nó liên hệ với hằng số cân bằng K bởi hệ thức

$$\Delta G^o = - RT\ln K$$

Giá trị âm của ΔG^o ứng với $K > 1$. Dựa vào giá trị của K người ta có thể đánh giá được mức độ diễn biến của phản ứng.

ΔG^o của một phản ứng phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ nếu ΔS^o của phản ứng thay đổi đáng kể.

Giản đồ Ellingham cho biết sự biến đổi ΔG^o theo nhiệt độ của phản ứng tạo thành oxit kim loại, nước và các oxit của cacbon.

9.1.1. Giới thiệu giản đồ Ellingham

Trên giản đồ Ellingham có các đường biểu diễn sự phụ thuộc của năng lượng tự do ΔG^o vào nhiệt độ của các phản ứng sau :

$2C_{(r)} + O_{2(k)} \rightarrow 2CO_{(k)}$	$\Delta G^o_{(C\rightarrow CO)}$	(1)
$2CO_{(k)} + O_{2(k)} \rightarrow 2CO_{2(k)}$	$\Delta G^o_{(CO\rightarrow CO_2)}$	(2)
$C_{(r)} + O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)}$	$\Delta G^o_{(C\rightarrow CO_2)}$	(3)
$2H_{2(k)} + O_{2(k)} \rightarrow 2H_2O_{(k)}$	$\Delta G^o_{(H_2\rightarrow H_2O)}$	(4)
$\frac{2}{x}M_{(r)} + O_{2(k)} \rightarrow \frac{2}{x}MO_{x(r)}$	$\Delta G^o_{(M\rightarrow MO_x)}$	(5)

M là kí hiệu chung của các kim loại.

Tất cả các phản ứng đều viết đối với 1 mol O_2.

Nhận xét.

a) Ứng với một nhiệt độ nhất định, ΔG^o của phản ứng tạo thành oxit kim loại nào có giá trị càng âm (đường biểu diễn ΔG^o – T càng nằm phía dưới) oxit của kim loại đó càng bền. Ngược lại, ΔG^o tạo thành oxit kim loại nào có giá trị càng lớn (đường biểu diễn càng ở phía trên) thì oxit kim loại đó càng kém bền.

Nếu đến một nhiệt độ nào đó mà $\Delta G^o_{(M)}$ trở thành dương ($\Delta G^o_{(M)} > 0$) thì xảy ra phản ứng ngược lại tức là có sự phân huỷ oxit kim loại thành kim loại và oxi. Chẳng hạn, ở $T > 250$ °C, Ag_2O trở nên không bền và bị phân huỷ thành Ag và O_2.

Ở nhiệt độ thường, ΔG^o tạo thành Au_2O_3 có trị số dương, vì vậy ta không lấy làm lạ là trong tự nhiên có thể gặp vàng ở trạng thái đơn chất.

b) *Đối với những phản ứng tạo thành oxit kèm theo sự giảm entropi ($\Delta S^o < 0$) do sự giảm số mol khí* như các phản ứng (2) : phản ứng oxi hoá $CO \rightarrow CO_2$

(4) : phản ứng oxi hoá $H_2 \rightarrow H_2O$

(5) : phản ứng tạo thành oxit kim loại

thì có đường biểu diễn ΔG^o – T đi lên.

https://tieulun.hopto.org

Theo phương trình

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S^o$$

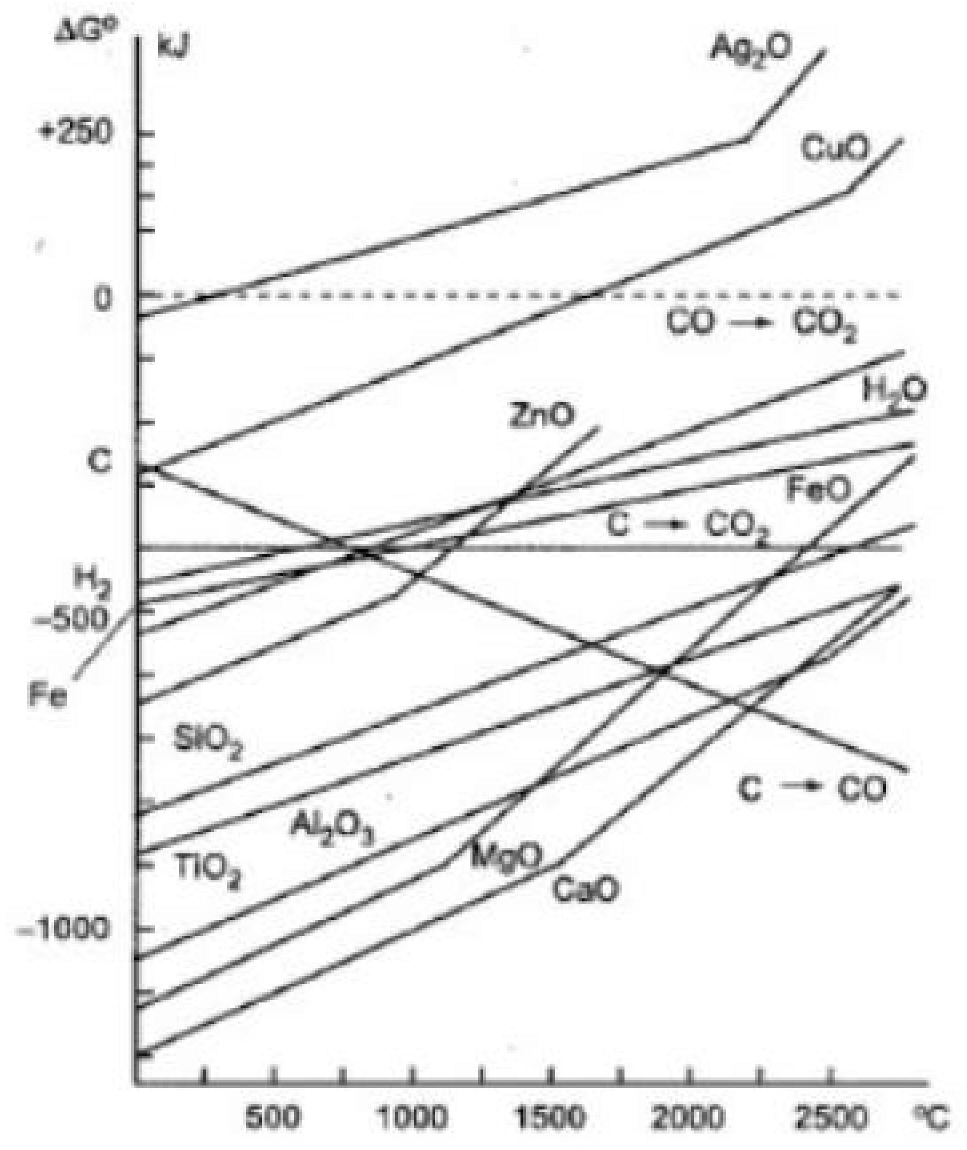
vì $\Delta S^o < 0 \rightarrow - T\Delta S^o > 0$ cho nên khi T tăng thì ΔG^o cũng tăng, đường biểu diễn ΔG^o – T đi lên, vì vậy *nhiệt độ càng tăng, các oxit đó càng kém bền, càng dễ bị khử.*

c) Đối với những phản ứng kèm theo sự tăng entropi ($\Delta S^o > 0$) do tăng số mol khí như phản ứng (1) tạo thành CO từ các đơn chất thì có đường biểu diễn ΔG^o – T đi xuống.

$$\Delta S^o > 0 \rightarrow - T\Delta S^o < 0 \text{ cho nên khi T} \nearrow \text{ thì } \Delta G^o \searrow$$

Như vậy, *ở nhiệt độ càng cao, khả năng khử của cacbon càng mạnh.*

d) *Đối với phản ứng không có sự thay đổi số mol khí* như phản ứng (3) tạo thành CO_2 từ các đơn chất, ΔS^o hầu như không thay đổi theo nhiệt độ, ΔG^o thay đổi không đáng kể, *đường biểu diễn hầu như nằm ngang.*



Hình 7.12. Giản đồ Ellingham (ΔG^o – T của một số phản ứng tạo thành oxit).
Các giá trị ΔG^o được tính trên 1 mol O_2.

9.1.2. Sử dụng giản đồ Ellingham

a) *Lựa chọn chất khử thích hợp*

Điều quan trọng nhất có thể rút ra từ việc nghiên cứu giản đồ Ellingham là độ bền tương đối của các oxit kim loại.

Ở một nhiệt độ nhất định, nếu kẻ một đường thẳng đứng song song với trục tung, nó sẽ cắt mỗi đường biểu diễn ΔG^o ở một điểm. Tung độ của những giao điểm đó cho một dãy các trị số ΔG^o . Các trị số này càng âm thì các oxit tương ứng càng lớn.

Các kim loại nào tạo thành oxit bền hơn sẽ là chất khử đối với kim loại có oxit kém bền. Nói khác đi, *kim loại nào có đường ΔG^o tạo thành oxit nằm ở phía dưới sẽ khử oxit kim loại có đường ΔG^o_{tt} oxit nằm ở phía trên.*

Chẳng hạn ở 500°C, FeO bị khử bởi các kim loại như Zn, Ti, Al, Mg, Ca. Ngược lại không có kim loại nào trong đó thị khử được CaO vì đường ΔG^o_{tt} CaO nằm thấp nhất.

Ví dụ :

$$FeO_{(r)} + Zn_{(r)} \xrightarrow{500^oC} Fe_{(r)} + ZnO_{(r)}$$

vì $\Delta G^o_{tt(ZnO)} < \Delta G^o_{tt(FeO)}$ nên

$$\Delta G^o_{p.ư} = \Delta G^o_{tt(ZnO)} - \Delta G^o_{tt(FeO)} < 0$$

– *Việc sử dụng hiđro làm chất khử*

Từ giản đồ trên ta thấy khả năng khử của khí hiđro khá bị hạn chế vì khi nhiệt độ tăng khả năng khử không tăng lên bao nhiêu. Mặc dù sự oxi hoá hiđro dẫn tới chỗ tạo thành oxit bay hơi (H_2O) nhưng sự biến đổi entropi trong phản ứng tạo thành H_2O có giá trị âm và xấp xỉ bằng sự biến đổi entropi của sự oxi hoá kim loại :

$$H_{2(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow H_2O_{(k)}$$

$$M_{(r)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow MO_{(r)}$$

Đối với 2 phản ứng này khi tạo thành 1 mol oxit đều giảm $\frac{1}{2}$ thể tích mol khí.

Vì vậy đường biểu diễn $\Delta G^0_{tt(H_2O)}$ gần như là song song với đường $\Delta G^0_{tt(MO)}$ của các kim loại nên hiđro chỉ khử được một số ít oxit có đường biểu diễn nằm trên nó ở những nhiệt độ xác định. Chẳng hạn trên giản đồ, ở 500°C, H_2 chỉ khử được CuO, Ag_2O.

– *Việc sử dụng cacbon (than cốc) làm chất khử*

Theo giản đồ trên thì ở nhiệt độ cao, đường biểu diễn của phản ứng oxi hoá C → CO nằm thấp hơn đường biểu diễn của hầu hết các kim loại khác. Vì vậy than cốc

https://tieulun.hopto.org

có thể khử được hầu hết các oxit kim loại, kể cả CaO, MgO, Al_2O_3...Tuy nhiên việc sử dụng than cốc trong lò cao bị hạn chế vì nhiệt độ quá cao gây tốn kém về năng lượng, dễ phá huỷ lò và tạo ra cacbua kim loại.

Xét phản ứng khử oxit kim loại bằng than cốc :

Lấy phương trình phản ứng (1), (2) hoặc (3) trừ đi phương trình phản ứng (5) ta sẽ được phương trình phản ứng khử oxit kim loại bằng than cốc.

Ví dụ :

$$C_{(r)} + O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)} \qquad \Delta G^o_{(C-CO_2)} \qquad (1)$$

$$-1 \,\Big|\, \frac{2}{x}M_{(r)} + O_{2(k)} \rightarrow \frac{2}{x}MO_{x(r)} \qquad \Delta G^o_{(M)} \qquad (5)$$

$$C_{(r)} + \frac{2}{x}MO_{x(r)} \rightarrow \frac{2}{x}M_{(l)} + CO_{2(k)} \qquad \Delta G^o = \Delta G^o_{(C-CO_2)} - \Delta G^o_{(M)}$$

Nhìn chung, sự biến đổi năng lượng tự do ΔG^o đối với mọi tổ hợp là

$$\Delta G^o = \Delta G^o_{(C)} - \Delta G^o_{(M)}$$

Trong đó $\Delta G^o_{(C)}$ là một trong ba phản ứng oxi hoá của C [các phản ứng (1), (2), (3)]

ΔG^o có giá trị âm khi đường biểu diễn ΔG^o_{tt} oxit của kim loại nằm trên đường biểu diễn ΔG^o_{tt} oxit của cacbon mà ta xét ở một nhiệt độ xác định.

b) *Xác định nhiệt độ thấp nhất ở đó một oxit kim loại có thể bị khử bằng cacbon (than cốc) hay bằng một kim loại khác.*

Ví dụ : cacbon có thể khử được oxit kẽm ở nhiệt độ thấp nhất là bao nhiêu?

Giải :

Trên giản đồ Ellingham, ở nhiệt độ khoảng 950°C thì đường biểu diễn ΔG^0_{tt} ZnO nằm trên đường biểu diễn oxi hoá C → CO. Như vậy ở nhiệt độ cao hơn 950°C thì phản ứng sau có thể xảy ra :

$$C_{(r)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow CO_{(k)} \qquad \Delta G^o_{(CO)}$$

$$(-1) \quad Zn_{(r)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow ZnO_{(r)} \qquad \Delta G^o_{tt(ZnO)}$$

$$C_{(r)} + ZnO_{(r)} \rightarrow Zn_{(r)} + CO_{(k)} \qquad \Delta G^o_{p.ư} = \Delta G^o_{(CO)} - \Delta G^o_{tt(ZnO)} < 0$$

$$\Delta G^o_{tt(CO)} < \Delta G^o_{tt(ZnO)} \rightarrow \Delta G^o_{p.ư} < 0$$

Ở nhiệt độ cao hơn 950°C than cốc có thể khử được ZnO.

c) *Giản đồ Ellingham và thế phân huỷ trong điện phân*

Giản đồ Ellingham cho biết có thể khử trực tiếp Al_2O_3 bằng than cốc nhưng phải ở nhiệt độ cao hơn 2000°C và như vậy thì không kinh tế.

Tuy nhiên, sự khử oxi nhôm có thể tiến hành bằng phương pháp điện phân và toàn bộ công nghiệp sản xuất nhôm hiện tại đều sử dụng quá trình do Hall (người Mỹ) và Heroult (người Pháp) phát minh một cách độc lập vào năm 1886.

Cũng cần nói thêm rằng lần đầu tiên nhôm được sản xuất vào năm 1825 bằng cách dùng hỗn hợp kali nung với $AlCl_3$ và về sau được thay bằng natri.

$$AlCl_{3(r)} + 3Na_{(l)} \xrightarrow{t^o} Al + 3NaCl_{(r)}$$

Cần lưu ý rằng, trong phản ứng trên, phải cần tới 23g natri mới sản xuất được 9 g nhôm !

Giản đồ Ellingham và thế phân huỷ trong điện phân Al_2O_3.

Trong quá trình oxi hoá hay khử ở mỗi điện cực khi điện phân, nguồn điện bên ngoài giữ vai trò tác nhân oxi hoá hay tác nhân khử, vì vậy cũng tương tự như điều kiện thế của các phản ứng oxi hoá – khử thông thường, ta có thể xác định điều kiện thế ngoài để thực hiện các quá trình điện cực :

$$\Delta G = -nFE_{ngoài}$$

Trong đó ΔG là sự biến thiên năng lượng tự do của phản ứng phân huỷ oxit nhôm thành nhôm và oxi (bằng dòng điện), n là số electron trao đổi, F là số Faraday.

$$E_{ngoài} = -\frac{\Delta G}{nF}$$

Như đã nói ở trên, trên giản đồ Ellingham, năng lượng tự do được tính đối với 1 mol O_2, vì vậy phản ứng điện phân Al_2O_3 nóng chảy là :

$$\frac{2}{3}Al_2O_3 \xrightarrow{\text{điện phân}} \frac{4}{3}Al + O_2.$$

Trong phản ứng ta viết $\frac{4}{3}$ mol Al^{3+} đã chuyển thành kim loại

$$\frac{4}{3}Al^{3+} + 4e \rightarrow \frac{4}{3}Al$$

Như vậy, có 4 mol electron đã được trao đổi (n = 4) và trên giản đồ ΔG^o_{tt} Al_2O_3, ở 500°C là ~ –960 kJ.

$$E_{ngoài} = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{960 \times 10^3 J}{4 \times 96{,}5 \times 10^3 C}$$

https://tieulun.hopto.org

Ta biết rằng Jun = culông × von

$$J/C = V$$

$$E_{ngoài} = \frac{960J}{4 \times 96,5C} = 2,5V$$

Từ đó thấy rằng, ở 500°C, thế hiệu thấp nhất là 2,5V để tiến hành phản ứng khử Al_2O_3.

Vì có hiện tượng quá thế nên đối với quá trình sản xuất nhôm trong công nghiệp, người ta dùng thế hiệu từ 4,5 đến 5 von ở nhiệt độ khoảng 1000 °C là nhiệt độ nóng chảy của Al_2O_3 trong criolit $Na_3[AlF_6]$ (nếu là oxit nhôm nguyên chất thì phải tới 2050 °C mới nóng chảy). Mật độ dòng điện thường được dùng là $1 A/cm^2$. Vì vậy công nghiệp luyện nhôm cần một điện lượng rất lớn.

Vì lí do trên nên nhôm thường được sản xuất ở những nơi giá điện rẻ (như Quybec – Canada...) hơn là ở những nơi có quặng boxit rất phong phú như Giamaica.

Cũng cần phải nói thêm rằng, phản ứng điện phân Al_2O_3 trong $Na_3[AlF_6]$ nóng chảy diễn ra rất phức tạp. Người ta thường đơn giản các quá trình điện cực như sau :

Phản ứng ở catôt :

$$4 \times |\ Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$$

Phản ứng ở anôt xảy ra có sự tham gia của điện cực cacbon chuyển thành khí CO_2 :

$$3 \times |\ C + 2O^{2-} \rightarrow CO_2 + 4e$$

Ghi chú :

Các giản đồ Ellingham tương tự ($\Delta G^0 - T$) có thể được thiết lập đối với các hệ sunfua kim loại, clorua kim loại... và cũng rút ra những kết luận tương tự như hệ oxit.

9.2. Các phản ứng xảy ra trong lò cao

Trong lò cao xảy ra các phản ứng sau :

(1) $C_{(r)} + O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)}$

(2) $C_{(r)} + CO_{2(k)} \rightarrow 2CO_{(k)}$

(3) $2CO_{(k)} + Fe_2O_{3(r)} \rightarrow 3CO_{2(k)} + 2Fe_{(l)}$

Các phản ứng (1) và (2) đã biết khá tường tận. Tuy nhiên phản ứng (3) ít khả năng diễn ra như vậy. Sự va chạm đồng thời ba phân tử khí ở một vị trí trên bề mặt oxit rắn rất hiếm khi xảy ra. Do đó, có thể hình dung phản ứng xảy ra theo những giai đoạn sau :

(4) $CO_{(k)} + 3Fe_2O_{3(r)} \rightarrow CO_{2(k)} + 2Fe_3O_{4(r)}$

(5) $CO_{(k)} + Fe_3O_{4(r)} \rightarrow CO_{2(k)} + 3FeO_{(r)}$

(6) $CO_{(k)} + FeO_{(r)} \rightarrow CO_{2(k)} + Fe_{(l)}$

Thoạt nhìn qua thì phản ứng (4) tương tự phản ứng (3) vì cả hai phản ứng đều đồng thời có 4 phân tử tham gia. Thực ra phản ứng (4) khác xa phản ứng (3).

Trong mỗi phản ứng trên (4,5,6), mỗi phân tử CO va chạm vào bề mặt chất rắn và lấy đi một nguyên tử oxi. Do đó thành phần oxit sắt thay đổi từ $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO$.

Trong tinh thể các oxit sắt (kể cả Fe_2O_3, Fe_3O_4 và FeO) đều không tồn tại từng phân tử oxit riêng rẽ, công thức của các oxit nêu trên chỉ cho biết thành phần bề mặt chất rắn. Thực chất, trong phản ứng (4) chỉ có sự va chạm của một phân tử CO vào bề mặt chất rắn. Vì vậy cơ chế phản ứng xảy ra ở các phản ứng (4), (5), (6) khác xa với cơ chế xảy ra ở phản ứng (3).

Khi thổi oxi của không khí vào lò, tốc độ phản ứng tăng lên vì tạo ra được một lượng khí CO_2 rồi biến đổi sang CO ; CO tác dụng với Fe_2O_3 nhanh hơn là C rắn.

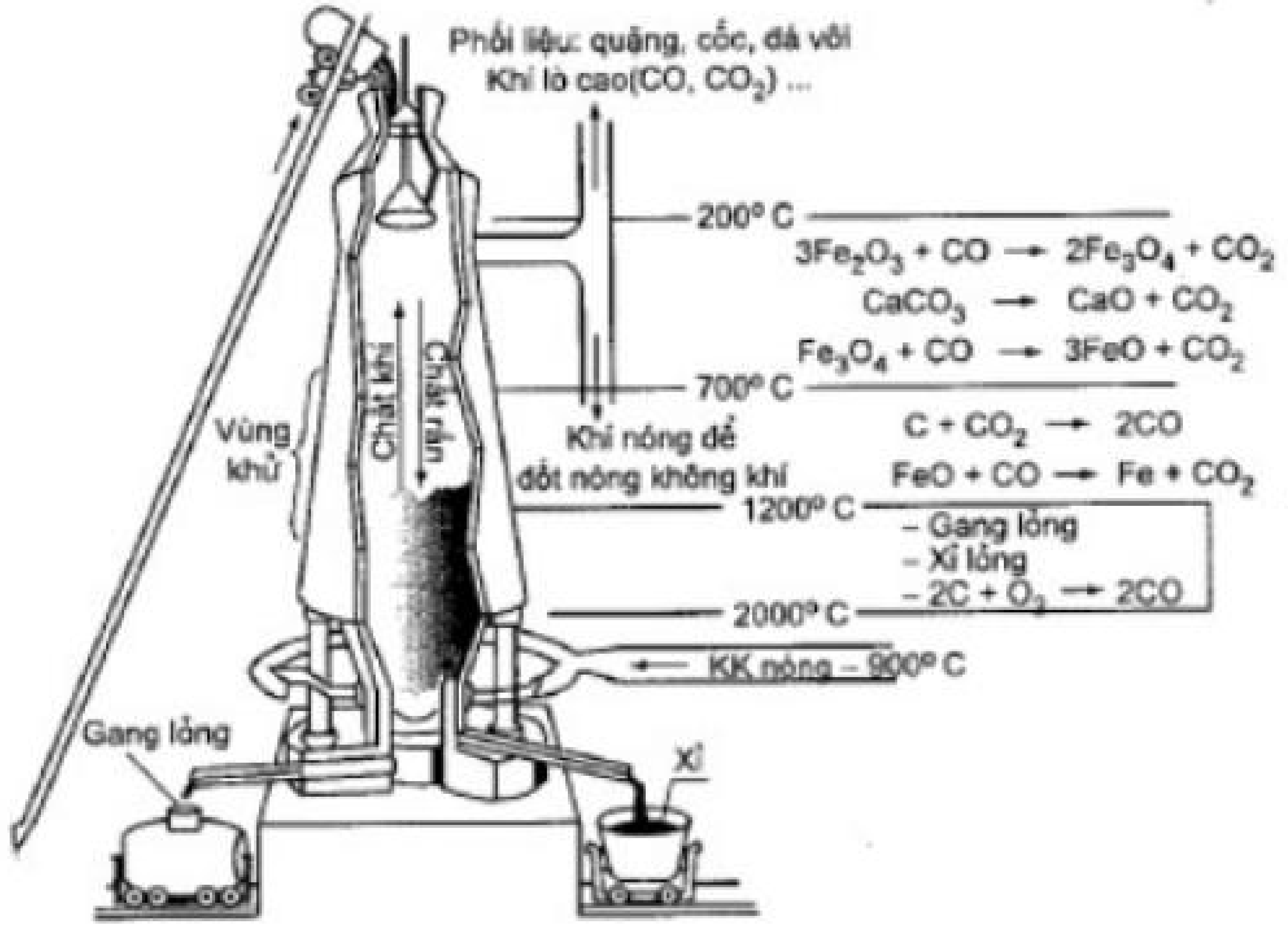
Các trị số 4H và ΔS của các phản ứng kể trên xác định trị số $\Delta G < 0$ ở nhiệt độ cao.

Trong đa số quặng sắt có chứa các tạp chất silicat tạo thành một khối nhớt khi sắt nóng chảy, vì vậy người ta thêm vào quặng và than cốc một lượng đá vôi $CaCO_3$. Ở nhiệt độ cao phản ứng xảy ra như sau :

(8) $CaCO_{3(r)} \xrightarrow{t^o} CaO_{(r)} + CO_{2(k)}$

(9) $CaO_{(r)} + SiO_{2(r)} \rightarrow CaSiO_{3(l)}$

Như vậy, mỗi nguyên tử C nhiều lần chuyển từ $CO \rightarrow CO_2 \rightarrow CO \rightarrow ...$ cho đến khi nào nó bay lên phía trên lò và bay ra cửa phía trên thoát ra ngoài lò.



Hình 7.13. Các phản ứng trong lò cao.

https://tieulun.hopto.org

Sự phân tích thành phần khí ra khỏi lò cao cho biết có 26% là CO, 18% là CO_2, phần còn lại chủ yếu là N_2. Như vậy là đã có một phần khí CO mất đi, làm giảm hiệu quả của quá trình.

Ngay từ những ngày đầu vận hành lò cao người ta đã nhận thấy điều đó và các kĩ sư luyện kim đã đi đến kết luận rằng các khí được giữ trong lò chưa đủ lâu để thực hiện phản ứng hoàn toàn hơn. Vì vậy người ta đã tăng chiều cao của lò lên và do đó phải chi phí rất tốn kém.

Tuy vậy, tỉ lệ CO bay ra khỏi lò vẫn như cũ !

Phương trình phản ứng chung khử Fe_2O_3 bằng than cốc có thể viết :

$$(7)\quad Fe_2O_{3(r)} + \frac{3}{2}C_{(r)} \xrightarrow{t^o} \frac{3}{2}CO_{2(k)} + 2Fe_{(l)}$$

Còn phản ứng :

$$C_{(r)} + CO_{2(k)} \rightleftarrows 2CO_{(k)}$$

Ở 500°C có hằng số cân bằng :

$$K = \frac{p^2_{CO}}{p_{CO_2}} = \frac{(0,26)^2}{(0,18)} = 0,52.$$

Red và Will đã tiến hành những phép đo và cho biết rằng, ở 580°C, hằng số cân bằng thực tế vẫn không đổi. Nhiệt độ trong bình trong vùng phản ứng của lò cao vào khoảng 550 – 600°C.

Điều đó chứng tỏ việc tăng kích thước của lò hoàn toàn vô nghĩa. Lượng CO ra khỏi lò có thể giảm đi nếu hạ bớt nhiệt độ của lò, mà như vậy thì tốc độ phản ứng sẽ nhỏ đến mức là quá trình sẽ không có ý nghĩa kinh tế.

Như vậy, theo lí thuyết cân bằng hoá học thì ở một nhiệt độ xác định, mỗi phản ứng có một hằng số cân bằng xác định. Việc thay đổi kích thước của lò cao không thể làm thay đổi hằng số cân bằng của phản ứng khử oxit sắt bằng oxit cacbon.

Những thử nghiệm đầu tiên không thành công trong việc cải tiến kích thước lò cao là do chưa phân biệt được sự khác nhau giữa tốc độ phản ứng và hằng số cân bằng của phản ứng ; điều đó nói lên tầm quan trọng trong việc tính toán nồng độ cân bằng đối với tất cả các quá trình hoá học trong công nghệ.

Nếu phép tính toán lí thuyết cho biết một quá trình nào đó không có khả năng xảy ra về mặt nhiệt động học thì việc làm thử là vô ích. Tốt hơn là đi tìm một quá trình khác thuận lợi về mặt nhiệt động.

Nếu kết quả tính toán theo lí thuyết cho biết quá trình hoá học mà ta quan tâm có khả năng xảy ra mà tốc độ phản ứng chưa cao thì có thể thử nghiệm để tìm chế độ nhiệt độ, xúc tác thích hợp.

BẢNG 7.8. THẾ ĐIỆN CỰC CHUẨN (298K)

Bán phản ứng	E^o (v)
$F_{2(k)} + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-_{(aq)}$	+ 2,87
$O_{3(k)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons O_{2(g)} + H_2O_{(l)}$	+ 2,07
$Co^{3+}_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}_{(aq)}$	+ 1,82
$H_2O_{2(aq)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O_{(l)}$	+ 1,77
$PbO_{2(r)} + 4H^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_{4(r)} + 2H_2O_{(l)}$	+ 1,70
$Ce^{4+}_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}_{(aq)}$	+ 1,61
$MnO^-_{4(aq)} + 8H^+_{(aq)} + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$	+ 1,51
$Au^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons Au_{(r)}$	+ 1,50
$Cl_{2(k)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-_{(aq)}$	+ 1,36
$Cr_2O^{2-}_{7(aq)} + 14H^+_{(aq)} + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}_{(aq)} + 7H_2O_{(l)}$	+ 1,33
$MnO_{2(r)} + 4H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)}$	+ 1,23
$O_{2(k)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O_{(l)}$	+ 1,23
$Br_{2(l)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-_{(aq)}$	+ 1,07
$NO^-_{3(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons NO_{(k)} + 2H_2O_{(l)}$	+ 0,96
$2Hg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Hg^{2+}_{2(aq)}$	+ 0,92
$Hg^{2+}_{2(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg_{(l)}$	+ 0,85
$Ag^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Ag_{(r)}$	+ 0,80
$Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)}$	+ 0,77
$O_{2(k)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_{2(aq)}$	+ 0,68
$MnO^-_{4(aq)} + 2H_2O_{(l)} + 3e^- \rightleftharpoons MnO_{2(r)} + 4OH^-_{(aq)}$	+ 0,59
$I_{2(r)} + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-_{(aq)}$	+ 0,53
$O_{2(k)} + 2H_2O_{(l)} + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-_{(aq)}$	+ 0,40
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(r)}$	+ 0,34
$AgCl_{(r)} + e^- \rightleftharpoons Ag_{(r)} + Cl^-_{(aq)}$	+ 0,22
$SO^{2-}_{4(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons SO_{2(k)} + 2H_2O_{(l)}$	+ 0,20
$Cu^{2+}_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Cu^+_{(aq)}$	+ 0,15
$Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}_{(aq)}$	+ 0,13

https://tieulun.hopto.org

$2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(k)}$	0,00
$Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Pb_{(r)}$	– 0,13
$Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Sn_{(r)}$	– 0,14
$N_{2(k)} + 5H^+_{(aq)} + 4e^- \rightleftharpoons N_2H^+_{5(aq)}$	– 0,23
$Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Ni_{(r)}$	– 0,25
$Co^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Co_{(r)}$	– 0,28
$PbSO_{4(r)} + 2e^- \rightleftharpoons Pb_{(r)} + SO^{2-}_{4(aq)}$	– 0,31
$Cd^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cd_{(r)}$	– 0,40
$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Fe_{(r)}$	– 0,44
$Cr^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons Cr_{(r)}$	– 0,74
$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Zn_{(r)}$	– 0,76
$2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(k)} + 2OH^-_{(aq)}$	– 0,83
$Mn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Mn_{(r)}$	– 1,18
$Al^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons Al_{(r)}$	– 2,66
$Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Mg_{(r)}$	– 2,37
$Na^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Na_{(r)}$	– 2,71
$Ca^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Ca_{(r)}$	– 2,87
$Sr^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Sr_{(r)}$	– 2,89
$Ba^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Ba_{(r)}$	– 2,90
$K^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons K_{(r)}$	– 2,93
$Li^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Li_{(r)}$	– 3,05

Bài tập

7–1. Cân bằng phương trình phản ứng sau diễn ra trong môi trường axit.

1. $I_2 + H_2S \rightarrow H^+ + I^- + S$
2. $I^- + H_2SO_4$(đặc, nóng) $\rightarrow I_2 + SO_2$
3. $Ag + NO_3^- \rightarrow Ag^+ + NO$
4. $CuS + NO_3^- \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-} + NO$
5. $S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow I^- + S_4O_6^{2-}$

6. $Zn + NO_3^- \rightarrow Zn^{2+} + NH_4^+$
7. $HS_2O_3^{2-} \rightarrow S + HSO_4^-$
8. $ClO_3^- + As_2S_3 \rightarrow Cl^- + H_2AsO_4^- + SO_4^{2-}$
9. $Cr_2O_7^{2-} + C_2H_4O \rightarrow C_2H_4O_2 + Cr^{3+}$
10. $MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_2 + MnO_4^-$

7–2. Cân bằng các phương trình phản ứng sau diễn ra trong môi trường bazơ.

1. $Al + NO_3^- + OH^- \rightarrow Al(OH)_4^- + NH_3$
2. $PbO_2 + Cl^- \rightarrow ClO^- + Pb(OH)_3^-$
3. $N_2H_4 + Cu(OH)_2 \rightarrow N_2 + Cu$
4. $Ag_2S + CN^- + O_2 \rightarrow S + Ag(CN)_2^-$
5. $ClO^- + Fe(OH)_3 \rightarrow Cl^- + FeO_4^{2-}$
6. $HO_2^- + Cr(OH)_3 \rightarrow CrO_4^{2-} + OH^-$
7. $Cu(NH_3)_4^{2+} + S_2O_4^{2-} \rightarrow SO_3^{2-} + Cu + NH_3$
8. $ClO_2 + OH^- \rightarrow ClO_2^- + ClO_3^-$
9. $V + H_2O \rightarrow HV_6O_{17}^{-3} + H_2$
10. $Mn(CN)_6^{4-} + O_2 \rightarrow Mn(CN)_6^{3-}$

7–3. Thế khử chuẩn E° đối với phản ứng sau đây là + 1,33 von

$$Cr_2O^{2-}_{7(aq)} + 14H^+_{(aq)} \rightarrow 2Cr^{3+}_{(aq)} + 7H_2O_{(l)}$$

Các quá trình nào sau đây có thể xảy ra nếu người ta dùng dung dịch kali đicromat ($K_2Cr_2O_7$) làm chất oxi hoá. Viết phương trình phản ứng.

1. $2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e$
2. $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$
3. $2H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2H^+ + 2e$
4. $H_2S \rightarrow S + 2H^+ + 2e$
5. $Hg_2^{2+} \rightarrow 2Hg^{2+} + 2e$
6. $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$
7. $Mn^{2+} + 4H_2O \rightarrow MnO_4^- + 8H^+ + 5e$
8. $HNO_2 + H_2O \rightarrow NO_3^- + 3H^+ + 2e$

Chú thích : Tra bảng thế điện cực để tìm thế khử chuẩn của các cặp oxi hoá – khử trên.

https://tieulun.hopto.org

7–4. Ở điều kiện tiêu chuẩn, ion Sn^{4+} oxi hoá khí NO thành ion NO_3^- trong dung dịch axit hay ngược lại, ion NO_3^- oxi hoá Sn^{2+} thành ion Sn^{4+} ?

7–5. Tổ hợp các bán phản ứng sau thành những phản ứng oxi hoá – khử tự diễn biến. Tính E° đối với mỗi phản ứng và sắp xếp các chất oxi hoá và chất khử theo độ mạnh tăng dần.

1. $NO^-_{3(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 3e \rightarrow NO_{(k)} + 2H_2O$ $\quad E° = 0,96$ V

2. $N_{2(k)} + 5H^+_{(aq)} + 4e \rightarrow N_2H^+_{5(aq)}$ $\quad E° = -0,23$ V

3. $MnO_{2(r)} + 4H^+_{(aq)} + 2e \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)}$ $\quad E° = 1,23$ V

7–6. Một pin được thiết kế như sau và làm việc ở 25°C.

– Một bán phản ứng là cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} trong đó $[Fe^{3+}] = 1,00M$
$[Fe^{2+}] = 0,100M$

– Bán phản ứng kia là cặp MnO_4^-/Mn^{2+} trong dung dịch axit trong đó $[MnO_4^-] = 1,00 \times 10^{-7}M$; $[Mn^{2+}] = 1,00 \times 10^{-4}M$ và $[H^+] = 1,00 \times 10^{-3}M$.

a) Tìm thế của mỗi bán phản ứng ở các nồng độ trên.

b) Tìm thế của pin.

7–7. Chất oxi hoá nào sau đây trở nên mạnh hơn khi nồng độ $[H^+]$ tăng lên ? Chất nào không thay đổi ? Chất nào yếu hơn ?

a) Cl_2 ; b) $Cr_2O_7^{2-}$; c) Fe^{3+} ; d) MnO_4^-.

Vì sao ?

7–8. Tính sự biến đổi ΔG° theo J/mol ở 25 °C của phản ứng sau với các thế điện tiêu chuẩn :

$$3Sn^{4+}_{(aq)} + 2Cr_{(r)} \rightarrow 3Sn^{2+}_{(aq)} + 2Cr^{3+}_{(aq)}$$

7–9. Tính hằng số cân bằng K của phản ứng nêu trong bài tập (7.8) ở 25 °C .

a) Dựa vào ΔG° của phản ứng.

b) Dựa vào E° của phản ứng.

7–10. Tính hằng số cân bằng K của các phản ứng sau ở 25°C

a) $2Cu_{(r)} + PtCl^{2-}_{6(aq)} \rightarrow 2Cu^+_{(r)} + PtCl^{2-}_{4(aq)} + 2Cl^-$

b) $Fe_{(r)} + Cd^{2+}_{(aq)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + Cd_{(r)}$

7–11. a) Tính hằng số cân bằng K của phản ứng tự oxi hoá – khử của ion Hg_2^{2+}

$$Hg^{2+}_{2(aq)} \rightleftharpoons Hg_{(l)} + Hg^{2+}_{(aq)}$$

b) Nếu ta có một dung dịch $Hg_2(NO_3)_2$ 0,01M thì nồng độ cân bằng của $Hg^{2+}_{2(aq)}$ và $Hg^{2+}_{(aq)}$ là bao nhiêu ?

7–12. Giữa ion cromat và ion đicromat trong dung dịch có cân bằng động sau :

$$2CrO^{2-}_{4(aq)} + 2H^+_{(aq)} \rightleftharpoons Cr_2O^{2-}_{7(aq)} + H_2O_{(l)}$$

Hằng số cân bằng của phản ứng là $K = 4,2 \times 10^{14}$.

Trong dung dịch 1M có 10% nằm ở dạng đicromat và 90% ở dạng cromat.

Tính pH của dung dịch.

7–13. Tính ΔG° và hằng số cân bằng K của phản ứng sau ở 25 °C

$$Pb_{(r)} + 2Ag^+_{(aq)} \rightarrow Pb^{2+}_{(aq)} + 2Ag_{(r)}.$$

(Tính hằng số cân bằng theo E° và theo ΔG° của phản ứng)

7–14. Ở 25°C, một pin gồm

– Một bán phản ứng là một điện cực chuẩn Zn^{2+}/Zn (nghĩa là một thanh kẽm nhúng vào một dung dịch Zn^{2+} 1,00M)

– Bán phản ứng kia là một điện cực hiđro *không chuẩn* (gồm một dây platin nhúng vào một dung dịch ion H^+ chưa biết nồng độ với luồng khí hiđro lội qua dung dịch ở áp suất 1,00 atm) [chỉ khác điện cực hiđro chuẩn ở chỗ nồng độ ion $[H^+]$ không phải là 1,00M]

Thế hiệu của pin đo được là 0,522 V.

a) Tính tỉ số phản ứng Q.

b) Tính pH của dung dịch ở điện cực hiđro.

7–15. Tính thế của điện cực $Cl_2/2Cl^-$ khi áp suất riêng phần của Cl_2 là 10 atm và $[Cl^-] = 1,00 \times 10^{-8}M$.

7–16. Một pin nồng độ gồm hai điện cực Ag/Ag^+

Điện cực A nhúng vào dung dịch $AgNO_3$ 0,010M và điện cực B nhúng vào dung dịch $AgNO_3$ $4 \times 10^{-10}M$.

a) Tính thế của pin ở 298K.

b) Điện cực nào mang dấu dương ?

7–17. Viết phương trình phản ứng xảy ra tại các điện cực khi điện phân các dung dịch muối sau đây biết rằng trong các trường hợp điện phân đó quá thế của nước có giá trị từ 0,4 đến 0,6 V.

a) KBr b) $AgNO_3$ c) $MgSO_4$

https://tieulun.hopto.org

7–18. Một dung dịch muối phức của crom chưa biết công thức được điện phân với cường độ dòng điện 3,00A trong 1 giờ. Người ta thu được 1,94g crom kim loại ở catôt.

Xác định số oxi hoá của crom trong muối phức đó.

7–19. Một trong các bán phản ứng xảy ra trong acquy chì khi phóng điện như sau :

$$Pb_{(r)} + SO^{2-}_{4(aq)} \rightarrow PbSO^{2-}_{4(r)} + 2e$$

Nếu acquy chì phát ra một dòng điện là 1,50A và điện cực chì chứa 454 g chì thì trong thời gian bao lâu mới dùng hết chì ở điện cực ?

7–20. Người ta muốn mạ 0,86 g crom lên một dụng cụ bằng cách điện phân một dung dịch chứa $Cr_2(SO_4)_3$. Nếu thời gian cho phép mạ là 12,5 phút thì cần một dòng điện là bao nhiêu ampe ?

7–21. Trong công nghiệp, người ta sản xuất natri bằng cách điện phân muối NaCl nóng chảy với điện thế 7,0 V và dòng điện 25×10^3 A.

a) Trong một giờ sản xuất được bao nhiêu gam natri ?

b) Số kWh năng lượng cần tiêu thụ để sản xuất lượng Na nói trên ?

7–22. Người ta chuẩn độ 20,00 mL dung dịch Na_2SO_3 bằng 36,30 mL dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,05130 M trong môi trường axit sunfuric.

Xác định nồng độ của dung dịch Na_2SO_3.

7–23. Cho thế khử chuẩn của các phản ứng có sự tham gia của ion Mn^{3+} trong môi trường axit như sau :

$$MnO_2 \xrightarrow{1,0\,V} Mn^{3+} \xrightarrow{+1,5\,V} Mn^{2+}$$

Xác định hằng số cân bằng của phản ứng sau đây ở 25°C (Coi tất cả các chất có nồng độ bằng đơn vị)

$$2Mn^{3+}_{(aq)} + 2H_2O \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + MnO_{2(r)} + 4H^+_{(aq)}$$

7–24. Sau đây là thế oxi hoá của bán phản ứng :

$$Cr_{(r)} \rightarrow Cr^{3+}_{(aq)} + 3e \qquad E^\circ = 0,7\ V$$

$$Mo_{(r)} \rightarrow Mo^{3+}_{(aq)} + 3e \qquad E^\circ = 0,2\ V$$

$$Cr^{2+}_{(aq)} \rightarrow Cr^{3+}_{(aq)} + e \qquad E^\circ = 0,41\ V$$

$$2Hg_{(l)} \rightarrow Hg^{2+}_{2(aq)} + 2e \qquad E^\circ = -0,79\ V$$

a) Điều gì xảy ra nếu cho dung dịch HCl 10^{-3}M vào crom kim loại hay molipđen kim loại ?

b) Làm thế nào để điều chế crom(II) clorua từ crom kim loại ?

c) Làm thế nào để điều chế dung dịch chứa ion Cr^{2+} từ dung dịch chứa ion Cr^{3+}.

d) Điều gì xảy ra khi cho dung dịch nitrat thuỷ ngân (I) vào dung dịch peclorat crom (II). Màu của dung dịch thay đổi ra sao ?

e) Crom có thể đẩy được kẽm và coban ra khỏi muối của chúng không ?

7–25. Sơ đồ dưới đây cho thế khử chuẩn đối với một số phản ứng có sắt tham gia :

$$FeO^{2-}_{4(aq)} \xrightarrow{+1,9\,V} Fe^{3+}_{(aq)} \xrightarrow{+0,8\,V} Fe^{2+}_{(aq)} \xrightarrow{-0,4\,V} Fe_{(r)} \text{ môi trường axit}$$

$$FeO^{2-}_{4(aq)} \xrightarrow{+0,9\,V} Fe(OH)_{3(r)} \xrightarrow{+0,6\,V} Fe(OH)_{2(r)} \xrightarrow{-0,9\,V} Fe_{(r)} \text{ môi trường bazơ}$$

a) Trong môi trường axit hay bazơ sắt (II) dễ bị oxi hoá thành sắt (III).

b) Tính hằng số cân bằng của phản ứng sau đây trong môi trường axit ở nhiệt độ phòng :

$$Fe + 2Fe^{3+}_{(aq)} \rightarrow 3Fe^{2+}_{(aq)}$$

c) Muốn điều chế hợp chất sắt (VI) cần chọn môi trường axit hay bazơ ?

d) Dung dịch chứa ion Fe^{2+} có bị oxi hoá bởi oxi của không khí ở nhiệt độ phòng hay không ? (nếu nồng độ của Fe^{2+} và H^+ bằng đơn vị). Kết quả đó có ý nghĩa gì ?

7–26. Giải thích sự biến đổi hoá học xảy ra trong các phản ứng sau :

a) Dung dịch vanadat (VO_2^+) trong môi trường axit cho màu xanh đậm khi đun nóng với lưu huỳnh đioxit.

b) Cũng lượng dung dịch vanadat đó cho màu tím khi bị khử bởi hỗn hống kẽm.

c) Khi trộn hai dung dịch trên thì chuyển sang màu lục.

Viết phương trình phản ứng ion và tính thế của các phản ứng đó. Chất nào là chất khử, chất nào là chất oxi hoá ?

Cho biết

– VO_2^+ (xanh) V^{3+} (lục) V^{2+} (tím)

– $SO^{2-}_{4(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 2e \rightarrow SO_{2(k)} + 2H_2O_{(l)} \qquad E^\circ = +0,20\ V.$

7–27. a) Có thể dùng phương pháp nhiệt nhôm để lấy sắt ra khỏi oxit sắt, lấy mangan ra khỏi đioxit mangan, lấy crom ra khỏi oxit crom được không ?

Viết phương trình phản ứng nào có thể xảy ra.

b) Giữa crom, mangan và sắt, có thể dùng kim loại nào để đẩy kim loại kia ra khỏi oxit của chúng ? Vì sao ?

c) Giữa crom, mangan và sắt, kim loại nào đẩy được kim loại kia ra khỏi dung dịch muối tan của nó ? Vì sao ?

So sánh kết quả với câu b), có nhận xét gì ?

https://tieulun.hopto.org

7–28. a) Viết phương trình phản ứng giữa $MnO^-_{4(aq)}$ với $SO^{2-}_{3(aq)}$ trong ba môi trường axit, trung tính, bazơ biết rằng trong môi trường axit $MnO^-_{4(aq)}$ bị khử tới $Mn^{2+}_{(aq)}$, trong môi trường trung tính tới $MnO_{2(r)}$, môi trường bazơ tới $MnO^-_{4(aq)}$.

b) Tính $E_{MnO^-_4/Mn^{2+}}$ ở ba môi trường axit, trung tính, bazơ ; từ đó rút ra kết luận về khả năng oxi hoá của $MnO^-_{4(aq)}$ ở mỗi môi trường.

c) Tính hằng số cân bằng của phản ứng tự oxi hoá – khử của $MnO^-_{4(aq)}$ trong nước.

Cho biết sơ đồ thế khử chuẩn sau :

$$MnO^-_4 \xrightarrow{0,56V} MnO^{2-}_4 \xrightarrow{2,26V} MnO_2 \xrightarrow{1,2V} Mn^{2+} \xrightarrow{1,18V} Mn$$

$$MnO^-_4 \xrightarrow{1,54V} Mn^{2+}$$

$$SO^{2-}_4 \xrightarrow{-0,93V} SO^{2-}_3$$

7–29. Cho dãy thế khử chuẩn sau :

$$FeO^{2-}_4 \xrightarrow{+1,9V} Fe^{3+} \xrightarrow{+0,77V} Fe^{2+} \xrightarrow{-0,44V} Fe \text{ (môi trường axit)}$$

$$FeO^{2-}_4 \xrightarrow{+0,9V} Fe(OH)_3 \xrightarrow{-0,6V} Fe(OH)_2 \xrightarrow{-0,9V} Fe \text{ (môi trường kiềm)}$$

a) Xét trạng thái oxi hoá bền và không bền (tự oxi hoá – khử) của sắt trong hai môi trường trên.

b) Trong môi trường nào Fe(II) dễ bị oxi hoá thành Fe(III) ?

c) Trong môi trường nào Fe(III) dễ bị oxi hoá thành Fe(VI) ?

d) Khi cho sắt kim loại vào H_2SO_4 1M thì có khả năng tạo thành những chất nào ? Chất nào có nhiều khả năng hơn ?

7–30. Khi hoà tan clo vào nước, xảy ra các quá trình sau :

$$Cl_{2(khí)} \rightarrow Cl_{2(aq)} \qquad K_1 = 0,062$$

$$Cl_{2(aq)} + H_2O \rightarrow H^+ + Cl^- + HOCl \qquad K_2 = ?$$

Tính hằng số cân bằng K_2 của phản ứng và pH của dung dịch nước clo.

Cho biết : $\frac{1}{2}Cl_2 + 2e \rightarrow Cl^-$ $\qquad E^o = 1,36$ V

$HOCl + H^+ + e \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O$ $\qquad E^o = 1,63$ V

PHỤ LỤC 1

Các giá trị nhiệt động chuẩn $(\Delta H^0_{tt}, S^0, \Delta G^0_{tt})$ của một số chất (ở 298K)

Chất	ΔH^0_{tt} (298.K) kJ/mol	S^0 (298.K) J/K mol	ΔG^0_{tt} (298.K) kJ/mol
Al			
$Al_{(r)}$	0	28,3	0
$AlCl_{3(r)}$	– 704,2	110,67	– 628,8
$Al_2O_{3\,(r)}$	– 1675,7	50,92	– 1582,3
Ba			
$BaCl_{2(r)}$	– 858,6	123,68	– 810,4
$BaO_{(r)}$	– 553,5	70,42	– 525,1
$BaSO_{4(r)}$	–1473,2	132,2	– 1362,2
Be			
$Be_{(r)}$	0	9,5	0
$Be(OH)_2$	– 902,5	51,9	– 815,0
Br			
$Br_{(k)}$	111,884	175,022	82,396
$Br_{2(l)}$	0	152,2	0
$Br_{2(k)}$	30,907	245,463	3,110
$BrF_{3(k)}$	– 255,60	292,53	– 229,43
$HBr_{(k)}$	– 36,40	198,695	– 53,45
Ca			
$Ca_{(r)}$	0	41,42	0
$Ca_{(k)}$	178,2	158,884	144,3
$Ca^{2+}_{(k)}$	1925,90	–	–
$CaC_{2(r)}$	– 59,8	69,96	– 64,9
$CaCO_{3(r)}$	– 1206,92	92,9	– 1128,79
$CaCl_{2(r)}$	– 795,8	104,6	– 748,1
$CaF_{2(r)}$	– 1219,6	68,87	– 1167,3
$CaH_{2(r)}$	– 186,2	42	– 147,2
$CaO_{(r)}$	– 635,09	39,75	– 604,03
$CaS_{(r)}$	– 482,4	56,5	– 477,4
$Ca(OH)_{2(r)}$	– 986,09	83,39	– 898,49
$Ca(OH)_{2(aq)}$	– 1002,82	– 74,5	– 868,07
$CaSO_{4(r)}$	– 1434,11	106,7	– 1321,79

https://tieulun.hopto.org

C			
$C_{(r)}$ gr	0	5,740	0
$C_{(r)}$ kc	1,895	2,377	2,900
$C_{(k)}$	716,682	158,096	671,257
$CCl_{4(l)}$	− 135,44	216,40	− 65,21
$CCl_{4(k)}$	− 102,9	309,85	− 60,59
$CHCl_{3(l)}$	− 134,47	201,7	−73,66
$CHCl_{3(k)}$	− 103,14	295,71	− 70,34
$CH_{4(k)}$	− 74,81	186,264	− 50,72
$C_2H_{2(k)}$	226,73	200,94	209,20
$C_2H_{4(k)}$	52,26	219,56	68,15
$C_2H_{6(k)}$	− 84,68	229,60	−32,82
$C_3H_{8(k)}$	− 103,8	269,9	− 23,49
$C_6H_{6(l)}$	49,03	172,8	124,5
$CH_3OH_{(l)}$	− 238,66	126,8	− 166,27
$CH_3OH_{(k)}$	− 200,66	239,81	− 161,96
$C_2H_5OH_{(l)}$	− 277,69	160,7	− 174,78
$C_2H_5OH_{(k)}$	− 235,10	282,70	− 168,49
$CO_{(k)}$	− 110,525	197,674	− 137,168
$CO_{2(k)}$	− 393,509	213,74	− 394,359
$CS_{2(k)}$	117,36	237,84	67,12
$COCl_{2(k)}$	− 218,8	283,53	− 204,6
Cs			
$Cs_{(r)}$	0	85,23	0
$Cs^+_{(k)}$	457,964	−	−
$CsCl_{(r)}$	− 443,04	101,17	− 414,53
Cl			
$Cl_{(k)}$	121,679	165,198	105,680
$Cl^-_{(k)}$	− 233,13	−	−
$Cl_{2(k)}$	0	223,066	0
$HCl_{(k)}$	− 92,307	186,908	− 95,299
$HCl_{(aq)}$	− 167,159	56,5	− 131,228
Cr			
$Cr_{(r)}$	0	23,77	0
$Cr_2O_{3(r)}$	− 1139,7	81,2	− 1058,1
$CrCl_{3(r)}$	− 556,5	123,0	− 486,1

Cu			
$Cu_{(r)}$	0	33,150	0
$CuO_{(r)}$	− 157,3	42,63	− 129,7
$CuCl_{2(r)}$	− 220,1	108,07	− 175,7
F			
$F_{2(k)}$	0	202,78	0
$F_{(k)}$	78,99	158,754	61,91
$F^-_{(k)}$	− 255,39	−	−
$F^-_{(aq)}$	− 332,63	− 13,8	− 278,79
$HF_{(k)}$	− 271,1	173,779	− 273,2
$HF_{(aq)}$	− 332,63	− 13,8	− 278,79
H			
$H_{2(k)}$	0	130,684	0
$H_{(k)}$	217,965	114,713	203,247
$H^+_{(k)}$	1536,202	−	−
$H_2O_{(l)}$	− 285,830	69,91	− 237,129
$H_2O_{(k)}$	− 241,818	188,825	− 228,572
$H_2O_{2(k)}$	− 187,78	109,6	− 120,35
I			
$I_{2(r)}$	0	116,135	0
$I_{2(k)}$	62,438	260,69	19,327
$I_{(k)}$	106,838	180,791	70,250
$I^-_{(k)}$	− 197	−	−
$ICl_{(k)}$	17,78	247,551	− 5,46
Fe			
$Fe_{(r)}$	0	27,78	0
$FeO_{(r)}$	− 272	−	−
$Fe_2O_{3(r)}$	− 824,2	87,40	− 742,2
$Fe_3O_{4(r)}$	− 118,4	146,4	− 1015,4
$FeCl_{2(r)}$	− 341,79	117,95	− 302,30
$FeCl_{3(r)}$	− 399,49	142,3	− 344,00
$FeS_{2(r)}$	− 178,2	52,93	− 166,9
$Fe(CO)_{5(l)}$	− 774,0	338,1	− 705,3

https://tieulun.hopto.org

Pb			
$Pb_{(r)}$	0	64,81	0
$PbCl_{2(r)}$	– 359,41	136,0	– 314,10
$PbO_{(r)}$	– 217,32	68,70	– 187,89
$PbS_{(r)}$	– 100,4	91,2	– 98,7
Li			
$Li_{(r)}$	0	29,12	0
$Li^{+}_{(k)}$	685,783	–	–
$LiOH_{(r)}$	– 484,93	42,80	– 438,95
$LiOH_{(aq)}$	– 508,48	2,80	– 450,58
$LiCl_{(r)}$	– 408,701	59,33	– 384,37
Mg			
$Mg_{(r)}$	0	32,68	0
$MgCl_{2(r)}$	– 641,32	89,62	– 591,79
$MgO_{(r)}$	– 601,70	26,9	– 569,43
$Mg(OH)_{2(r)}$	– 924,54	63,18	– 833,51
$MgS_{(r)}$	– 346,0	50,33	– 341,8
Hg			
$Hg_{(l)}$	0	76,02	0
$HgCl_{2(r)}$	– 224,3	146,0	– 178,6
$HgO_{(r)}$	– 90,83	70,29	– 58,539
$HgS_{(r)}$	– 58,2	82,4	– 50,6
Ni			
$Ni_{(r)}$	0	29,87	0
$NiO_{(r)}$	– 239,7	37,99	– 211,7
$NiCl_{2(r)}$	– 305,332	97,65	– 259,032
N			
$N_{2(k)}$	0	191,61	0
$N_{(k)}$	472,704	153,298	455,563
$NH_{3(k)}$	– 46,11	192,45	– 16,45
$N_2H_{4(l)}$	50,63	121,21	149,34
$NH_4Cl_{(r)}$	– 314,43	94,6	– 202,87
$NH_4Cl_{(aq)}$	– 299,66	169,9	– 210,52
$NH_4NO_{3(r)}$	– 365,56	151,08	– 183,87
$NH_4NO_{3(aq)}$	– 339,87	259,8	– 190,56
$NO_{(k)}$	90,25	210,76	86,55
$NO_{2(k)}$	33,18	240,06	51,31
$N_2O_{(k)}$	82,05	219,85	104,20
$N_2O_{4(k)}$	9,16	304,29	97,89
$NOCl_{(k)}$	51,74	261,69	66,08
$HNO_{3(l)}$	– 174,10	155,60	– 80,71
$HNO_{3(k)}$	– 135,06	266,38	– 74,72
$HNO_{3(aq)}$	– 207,36	146,4	– 111,25
O			
$O_{2(k)}$	0	205,138	0
$O_{(k)}$	249,170	161,055	231,731
$O_{3(k)}$	142,7	238,93	163,2
P			
$P_{4(r)}$ trắng	0	164,36	0
$P_{4(r)}$ đỏ	– 70,4	91,2	– 48,4
$P_{(k)}$	314,64	163,193	278,25
$PH_{3(k)}$	5,4	310,23	13,4
$PCl_{3(k)}$	– 287,0	311,78	– 267,8
$P_4O_{10(r)}$	– 2984,0	228,86	– 2697,7
$H_3PO_{4(r)}$	– 1279,0	110,5	– 1119,1
K			
$K_{(r)}$	0	64,18	0
$KCl_{(r)}$	– 436,747	82,59	– 409,14
$KClO_{3(r)}$	– 397,73	143,1	– 296,25
$KI_{(r)}$	– 327,90	106,32	– 324,892
$KOH_{(r)}$	– 424,764	78,9	– 379,08
$KOH_{(aq)}$	– 482,37	91,6	– 440,50
Si			
$Si_{(r)}$	0	18,83	0
$SiBr_{4(l)}$	– 457,3	277,8	– 443,9
$SiC_{(r)}$	– 65,3	16,61	– 62,8
$SiCl_{4(k)}$	– 657,01	330,73	– 616,98
$SiH_{4(k)}$	34,3	204,62	56,9
$SiF_{4(k)}$	– 1614,94	282,49	– 1572,65
$SiO_{2(r)}$	– 910,94	41,84	– 856,64

https://tieulun.hopto.org

Ag			
$Ag_{(r)}$	0	42,55	0
$Ag_2O_{(r)}$	– 31,05	121,3	– 11,20
$AgCl_{(r)}$	– 127,068	96,2	– 109,789
$AgNO_{3(r)}$	– 124,39	140,92	– 33,41
Na			
$Na_{(r)}$	0	51,21	0
$Na_{(k)}$	107,32	153,712	76,761
$Na^{+}_{(k)}$	609,358	–	–
$NaBr_{(r)}$	– 361,062	86,82	– 348,983
$NaCl_{(r)}$	– 411,153	72,13	– 384,138
$NaCl_{(k)}$	– 176,65	229,81	– 196,66
$NaCl_{(aq)}$	– 407,27	115,5	– 393,133
$NaOH_{(r)}$	– 425,609	64,455	– 379,494
$NaOH_{(aq)}$	– 470,114	48,1	– 419,150
$Na_2CO_{3(r)}$	– 1130,68	134,98	– 1044,44
S			
$S_{(r)}$	0	31,80	0
$S_{(k)}$	278,805	167,821	238,250
$S_2Cl_{2(k)}$	– 18,4	331,5	– 31,8
$SF_{6(k)}$	1209	291,82	1105,3
$H_2S_{(k)}$	– 20,63	205,79	– 33,56
$SO_{2(k)}$	– 296,830	248,22	– 300,194
$SO_{3(k)}$	– 395,72	256,76	– 371,06
$SOCl_{2(k)}$	– 212,5	309,77	– 198,3
$H_2SO_{4(l)}$	– 813,989	156,904	– 690,003
$H_2SO_{4(aq)}$	– 909,27	20,1	– 774,53
Sn			
$Sn_{(r)}$ trắng	0	51,55	0,
$Sn_{(r)}$ xám	– 2,09	44,14	0,13
$SnCl_{4(l)}$	– 511,3	258,6	– 440,1
$SnCl_{4(k)}$	– 471,5	365,8	– 432,2
$SnO_{2(r)}$	– 580,7	52,3	– 519,6

Ti			
$Ti_{(r)}$	0	30,63	0
$TiCl_{4(l)}$	– 804,2	252,34	– 737,2
$TiCl_{4(k)}$	– 763,2	354,9	– 726,7
$TiO_{2(r)}$	– 939,7	49,92	– 884,5
Zn			
$Zn_{(r)}$	0	41,63	0
$ZnCl_{2(r)}$	– 415,05	111,46	– 369,398
$ZnO_{(r)}$	– 348,28	43,64	– 318,30
$ZnS_{(r)}$	– 205,98	57,7	– 201,29

PHỤ LỤC 2
TÍCH SỐ TAN (T) CỦA MỘT SỐ CHẤT Ở 25°C

Chất	T	Chất	T
Al		Co	
$AlAsO_4$	$1,6 \times 10^{-16}$	$Co_3(AsO_4)_2$	$7,6 \times 10^{-29}$
$Al(OH)_3$	$1,9 \times 10^{-33}$	$CoCO_3$	$8,0 \times 10^{-13}$
$AlPO_4$	$1,3 \times 10^{-20}$	$Co(OH)_2$	$2,5 \times 10^{-16}$
Sb		$CoS(\alpha)$	$5,9 \times 10^{-21}$
Sb_2S_3	$1,6 \times 10^{-93}$	$Co(OH)_3$	$4,0 \times 10^{-15}$
Ba		Co_2S_3	$2,6 \times 10^{-124}$
$Ba_3(AsO_4)_2$	$1,1 \times 10^{-13}$	Cu	
$BaCO_3$	$8,1 \times 10^{-9}$	CuBr	$5,3 \times 10^{-9}$
$BaC_2O_4 . 2H_2O^{*}$	$1,1 \times 10^{-7}$	CuCl	$1,9 \times 10^{-7}$
$BaCrO_4$	$2,0 \times 10^{-10}$	CuCN	$3,2 \times 10^{-20}$
BaF_2	$1,7 \times 10^{-6}$	$Cu_2O\ (Cu^{+} + OH^{-})$	$1,0 \times 10^{-14}$
$Ba(OH)_2 . 8H_2O$	$5,0 \times 10^{-3}$	CuI	$5,1 \times 10^{-12}$
$Ba_3(PO_4)_2$	$1,3 \times 10^{-29}$	Cu_2S	$1,6 \times 10^{-48}$
$BaSeO_4$	$2,8 \times 10^{-11}$	CuSCN	$1,6 \times 10^{-11}$
$BaSO_3$	$8,0 \times 10^{-7}$	$Cu_3(AsO_4)_2$	$7,6 \times 10^{-36}$
$BaSO_4$	$1,1 \times 10^{-10}$	$CuCO_3$	$2,5 \times 10^{-10}$

https://tieulun.hopto.org

Bi		
	BiOC	$7,0 \times 10^{-9}$
	BiO(OH)	$1,0 \times 10^{-12}$
	$Bi(OH)_3$	$3,2 \times 10^{-40}$
	BiI_3	$8,1 \times 10^{-19}$
	$BiPO_4$	$1,3 \times 10^{-23}$
	Bi_2S_3	$1,6 \times 10^{-72}$
Cd		
	$Cd_3(AsO_4)_2$	$2,2 \times 10^{-32}$
	$CdCO_3$	$2,5 \times 10^{-14}$
	$Cd(CN)_2$	$1,0 \times 10^{-8}$
	$Cd_2[Fe(CN)_6]$	$3,2 \times 10^{-17}$
	$Cd(OH)_2$	$1,2 \times 10^{-14}$
	CdS	$3,6 \times 10^{-29}$
Ca		
	$Ca_3(AsO_4)_2$	$6,8 \times 10^{-19}$
	$CaCO_3$	$3,8 \times 10^{-9}$
	$CaCrO_4$	$7,1 \times 10^{-4}$
	$CaC_2O_4 . H_2O$	$2,3 \times 10^{-9}$
	CaF_2	$3,9 \times 10^{-11}$
	$Ca(OH)_2$	$7,9 \times 10^{-6}$
	$CaHPO_4$	$2,7 \times 10^{-7}$
	$Ca(H_2PO_4)_2$	$1,0 \times 10^{-3}$
	$Ca_3(PO_4)_2$	$1,0 \times 10^{-25}$
	$CaSO_3 . 2H_2O$*	$1,3 \times 10^{-8}$
	$CaSO_4 . 2H_2O$*	$2,4 \times 10^{-5}$
Cr		
	$CrAsO_4$	$7,8 \times 10^{-21}$
	$Cr(OH)_2$	$6,7 \times 10^{-31}$
	$CrPO_4$	$2,4 \times 10^{-23}$
Mg		
	$Mg_3(AsO_4)_2$	$2,1 \times 10^{-20}$
	$MgCO_3 . 3H_2O$*	$4,0 \times 10^{-5}$
	MgC_2O_4	$8,6 \times 10^{-5}$
	MgF_2	$6,4 \times 10^{-9}$
	$Cu_2[Fe(CN)_6]$	$1,3 \times 10^{-16}$
	$Cu(OH)_2$	$1,6 \times 10^{-19}$
	CuS	$8,7 \times 10^{-36}$
Au		
	AuBr	$5,0 \times 10^{-17}$
	AuCl	$2,0 \times 10^{-13}$
	AuI	$1,6 \times 10^{-23}$
	$AuBr_3$	$4,0 \times 10^{-36}$
	$AuCl_3$	$3,2 \times 10^{-25}$
	$Au(OH)_3$	1×10^{-53}
	AuI_3	$1,0 \times 10^{-46}$
Fe		
	$FeCO_3$	$3,5 \times 10^{-11}$
	$Fe(OH)_2$	$7,9 \times 10^{-15}$
	FeS	$4,9 \times 10^{-18}$
	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	$3,0 \times 10^{-41}$
	$Fe(OH)_3$	$6,3 \times 10^{-38}$
	Fe_2S_3	$1,4 \times 10^{-88}$
Pb		
	$Pb_3(AsO_4)_2$	$4,1 \times 10^{-36}$
	$PbBr_2$	$6,3 \times 10^{-6}$
	$PbCO_3$	$1,5 \times 10^{-13}$
	$PbCl_2$	$1,7 \times 10^{-6}$
	$PbCrO_4$	$1,8 \times 10^{-14}$
	PbF_2	$3,7 \times 10^{-8}$
	$Pb(OH)_2$	$2,8 \times 10^{-16}$
	PbI_2	$8,7 \times 10^{-9}$
	$Pb_3(PO_4)_2$	$3,0 \times 10^{-44}$
	$PbSeO_4$	$1,5 \times 10^{-7}$
	$PbSO_4$	$1,8 \times 10^{-8}$
	PbS	$8,4 \times 10^{-28}$
Ag		
	Ag_3AsO_4	$1,1 \times 10^{-13}$
	AgBr	$3,3 \times 10^{-13}$
	Ag_2CO_3	$8,1 \times 10^{-12}$

	$Mg(OH)_2$	$1,5 \times 10^{-11}$
	$MgNe_4PO_4$	$2,5 \times 10^{-12}$
Mn		
	$Mn_3(AsO_4)_2$	$1,9 \times 10^{-11}$
	$MnCO_3$	$1,8 \times 10^{-11}$
	$Mn(OH)_2$	$4,6 \times 10^{-14}$
	MnS	$5,1 \times 10^{-15}$
	$Mn(OH)_3$	$\sim 1 \times 10^{-36}$
Hg		
	Hg_2Br_2	$1,3 \times 10^{-22}$
	Hg_2CO_3	$8,9 \times 10^{-17}$
	Hg_2Cl_2	$1,1 \times 10^{-18}$
	Hg_2CrO_4	$5,0 \times 10^{-9}$
	Hg_2I_2	$4,5 \times 10^{-29}$
	$Hg_2O . H_2O(Hg_2^{2+} + 2OH^-)$*	$1,6 \times 10^{-23}$
	Hg_2SO_4	$6,8 \times 10^{-7}$
	Hg_2S	$5,8 \times 10^{-44}$
	$Hg(CN)_2$	$3,0 \times 10^{-23}$
	$Hg(OH)_2$	$2,5 \times 10^{-26}$
	HgI_2	$4,0 \times 10^{-29}$
	HgS	$3,0 \times 10^{-53}$
Ni		
	$Ni_3(AsO_4)_2$	$1,9 \times 10^{-26}$
	$NiCO_3$	$6,6 \times 10^{-9}$
	$Ni(CN)_2$	$3,0 \times 10^{-23}$
	$Ni(OH)_2$	$2,8 \times 10^{-16}$
	$NiS(\alpha)$	$3,0 \times 10^{-21}$
	$NiS(\beta)$	$1,0 \times 10^{-26}$
	$NiS(\gamma)$	$2,0 \times 10^{-28}$
	AgCl	$1,8 \times 10^{-10}$
	Ag_2CrO_4	$9,0 \times 10^{-12}$
	AgCN	$1,2 \times 10^{-16}$
	$Ag_4[Fe(CN)_6]$	$1,6 \times 10^{-41}$
	Ag_2O $(Ag^+ + OH^-)$	$2,0 \times 10^{-8}$
	AgI	$1,5 \times 10^{-6}$
	Ag_3PO_4	$1,3 \times 10^{-20}$
	Ag_2SO_3	$1,5 \times 10^{-14}$
	Ag_2SO_4	$1,7 \times 10^{-5}$
	Ag_2S	$1,0 \times 10^{-49}$
	AgSCN	$1,0 \times 10^{-12}$
Sr		
	$Sr_3(AsO_4)_2$	$1,3 \times 10^{-18}$
	$SrCO_3$	$9,4 \times 10^{-10}$
	$SrC_2O_4 . 2H_2O$*	$5,6 \times 10^{-8}$
	$SrCrO_4$	$3,6 \times 10^{-5}$
	$Sr(OH)_2 . 8H_2O$*	$3,2 \times 10^{-4}$
	$Sr_3(PO_4)_2$	$1,0 \times 10^{-31}$
	$SrSO_3$	$4,0 \times 10^{-8}$
	$SrSO_4$	$2,8 \times 10^{-7}$
Sn		
	$Sn(OH)_2$	$2,0 \times 10^{-26}$
	SnI_2	$1,0 \times 10^{-4}$
	SnS	$1,0 \times 10^{-28}$
	$Sn(OH)_4$	1×10^{-57}
	SnS_2	1×10^{-70}
Zn		
	$Zn_3(AsO_4)_2$	$1,1 \times 10^{-27}$
	$ZnCO_3$	$1,5 \times 10^{-11}$
	$Zn(CN)_2$	$8,0 \times 10^{-12}$
	$Zn_3[Fe(CN)_6]$	$4,1 \times 10^{-16}$
	$Zn(OH)_2$	$4,5 \times 10^{-17}$
	$Zn_3(PO_4)_2$	$9,1 \times 10^{-33}$
	ZnS	$1,1 \times 10^{-21}$

https://tieulun.hopto.org

HƯỚNG DẪN GIẢI BÀI TẬP

Chương 1

1–1. Hệ ở đây là các chất tham gia phản ứng (etxăng, oxi, CO_2, $H_2O_{(k)}$). Môi trường là pittông, hệ thống làm lạnh và phần còn lại của xe.

Vì hệ toả nhiệt nên $q < 0$ tức là $q = -325$ J.

Hệ thực hiện công làm đẩy pittông nên $W < 0$ tức là $W = -451$ J.

$$\Delta E = q + W = -325\text{ J} + (-451\text{ J}) = -776\text{ J}$$

hay $\Delta E = -0{,}776$ kJ

hay $\Delta E = -0{,}776\text{ kJ} \times \dfrac{1\text{ kcal}}{4{,}184\text{ kJ}} = -0{,}185\text{ kcal}.$

Như vậy nội năng của hệ giảm : $E_c - E_d \rightarrow \Delta E < 0$.

(giảm xấp xỉ 0,8 kJ hay 0,2 kcal).

1–2. Đối với quá trình ở p = const, $W = -P\Delta V = -(\Delta n)RT$

Đối với mỗi quá trình :

Δn = (số mol sản phẩm khí) – (số mol khí tham gia phản ứng)

Vì R, T đều là số dương, dấu của W ngược với dấu của Δn, từ đó biết được công do hệ thực hiện lên môi trường (W = –) hay môi trường thực hiện công lên hệ (W = +).

a) $2NH_4NO_{3(r)} \rightarrow 2N_{2(k)} + 4H_2O_{(k)} + O_{2(k)}$

Δn = [2 mol $N_{2(k)}$ + 4 mol $H_2O_{(l)}$ + 1 mol $O_{2(k)}$] – 0 mol (không có chất khí tham gia phản ứng).

$\Delta n = 7$ mol.

$\Delta n > 0$ do đó $W < 0$.

Hệ thực hiện công lên môi trường khi thực hiện phản ứng.

b) $H_{2(k)} + Cl_{2(k)} \rightarrow 2HCl_{(k)}$

$\Delta n = 0 \rightarrow W = 0$ *không có công nào tác dụng*

Thể tích khí không giãn nở cũng như không bị nén lại khi phản ứng được thực hiện.

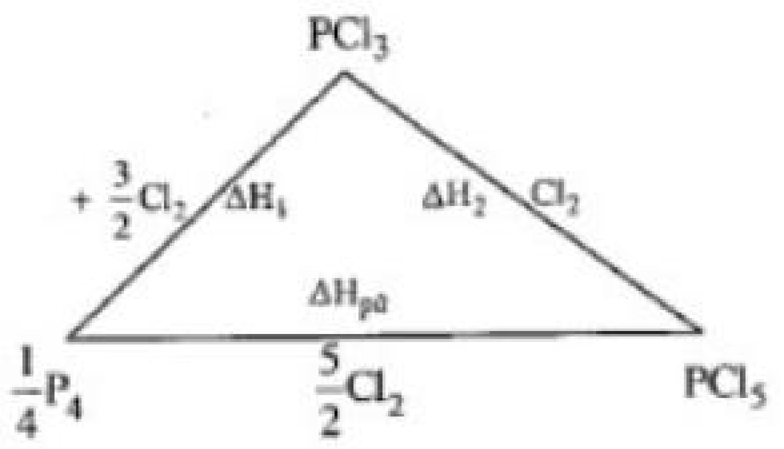
c) $2SO_{2(k)} + O_{2(k)} \rightarrow 2SO_{3(k)}$

Δn = (2 mol $SO_{3(k)}$) – [2 mol $SO_{2(k)}$ + 1 mol $O_{2(k)}$] = –1 mol.

$\Delta n < 0 \rightarrow W > 0$.

Môi trường thực hiện công lên hệ khi phản ứng được thực hiện, thể tích khí bị nén lại.

1–3.



Theo định luật Hess $\Delta H_{p.ư} = \Delta H_1 + \Delta H_2$

$= (-319{,}7\text{ kJ}) + (-123{,}8\text{ kJ}) = -443{,}5$ kJ.

1–4. Đảo ngược phương trình (2), nhân với $\frac{1}{2}$:

$\frac{1}{2}[2NO_{(k)} \rightarrow N_{2(k)} + O_{2(k)}]$ $\quad -\frac{1}{2}(\Delta H_2) = -\frac{1}{2}(180{,}6\text{kJ})$

ta được $NO_{(k)} \rightarrow \frac{1}{2}N_{2(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)}$ $\quad = -90{,}3$ kJ.

Cộng phương trình (1) và phương trình (2) đảo ngược :

Pt (1) $\quad CO_{(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow CO_{2(k)}$ $\quad \Delta H_1 = -283{,}0$ kJ

Pt (2) đảo ngược $\quad NO_{(k)} \rightarrow \frac{1}{2}N_{2(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)}$ $\quad -\frac{1}{2}\Delta H_2 = -90{,}3$ kJ

$CO_{(k)} + NO_{(k)} \rightarrow CO_{2(k)} + \frac{1}{2}N_{2(k)}$ $\quad \Delta H_{p.ư} = -373{,}3$ kJ

1–5. Đảo ngược phương trình (1) ta được :

$2NO_{(k)} + \frac{3}{2}O_{2(k)} \rightarrow N_2O_{5(r)}$ $\quad -\Delta H_1 = -223{,}7$ kJ.

Đảo ngược phương trình (2) rồi nhân đôi :

$2NO_{2(k)} \rightarrow 2NO_{(k)} + O_{2(k)}$ $\quad -2\Delta H_2 = 114{,}2$ kJ

Cộng hai phương trình

$2NO_{(k)} + \frac{3}{2}O_{2(k)} + 2NO_{2(k)} \rightarrow N_2O_{5(r)} + 2NO_{(k)} + O_{2(k)}$

$2NO_{2(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \rightarrow N_2O_{5(r)}$ $\quad \Delta H_{p.ư} = (-\Delta H_1) + (-2\Delta H_2) = -109{,}5$ kJ

Chú ý.

Khi đảo ngược phương trình, nhớ đổi dấu của ΔH.

https://tieulun.hopto.org

1–6. Đảo ngược phương trình c) rồi nhân đôi :

$$2 \times [3FeO_{(r)} + CO_{2(k)} \to Fe_3O_{4(r)} + CO_{(k)} \qquad -2\Delta H^o_c = 2.(-19)\ kJ]$$

Nhân 3 phương trình b)

$$3 \times [Fe_2O_{3(r)} + 3CO_{(k)} \to 2Fe_{(r)} + 3CO_{2(k)} \qquad 3\Delta H^o_b = 3.(-25)\ kJ]$$

Đảo ngược phương trình a)

$$[2Fe_3O_{4(r)} + CO_{2(k)} \to 3Fe_2O_{3(r)} + CO_{(k)} \qquad -\Delta H^o_{p.ứ} = +47\ kJ]$$

Cộng 3 phương trình trên, loại bỏ những chất có mặt ở cả hai vế của phương trình ta được :

$$6FeO_{(r)} + 6CO_{(k)} \to 6Fe_{(r)} + 6CO_{2(k)}$$

$$\Delta H^o = 2(-19) + 3(-25) + 47 = -66\ kJ$$

hay $FeO_{(r)} + CO_{(k)} \to Fe_{(r)} + CO_{2(k)} = -11\ kJ$

1–7. Nhiệt của phản ứng tạo thành 1 mol hợp chất từ các đơn chất ở điều kiện chuẩn chính là *nhiệt tạo thành chuẩn* ΔH^o_{tt} của chất đó. Tra bảng phụ lục liệt kê nhiệt tạo thành chuẩn ΔH^o_{tt} của các chất cần thiết.

1) $2Al_{(r)} + \frac{3}{2}O_{2\,(k)} \to Al_2O_{3(r)}$ $\qquad \Delta H^o_{p.ứ} = -1675,7\ kJ/mol$

2) $Ti_{(r)} + 2Cl_{2(k)} \to TiCl_{4(l)}$ $\qquad \Delta H^o_{p.ứ} = -804,2\ kJ/mol$

3) $Mg_{(r)} + H_{2(k)} + O_{2(k)} \to Mg(OH)_{2(r)}$ $\qquad \Delta H^o_{p.ứ} = -924,5\ kJ/mol$

4) $N_{2(k)} + 2H_{2(k)} + \frac{3}{2}O_{2\,(k)} \to NH_4NO_{3(r)}$ $\qquad \Delta H^o_{p.ứ} = -365,6\ kJ/mol$

5) $C_{gr} + \frac{1}{2}O_{2\,(k)} + Cl_{2(k)} \to COCl_2$ $\qquad \Delta H^o_{p.ứ} = -218,8\ kJ/mol.$

6) $\frac{1}{2}N_{2\,(k)} + \frac{1}{2}O_2 + \frac{1}{2}Cl_{2\,(k)} \to NOCl_{(k)}$ $\qquad \Delta H^o_{p.ứ} = +51,71\ kJ/mol$

7) $\frac{1}{2}N_{2(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \to NO_{(k)}$ $\qquad \Delta H^o_{p.ứ} = +90,25\ kJ/mol$

8) $\frac{1}{8}S_{8(r)} + 3F_{2(k)} \to SF_{6(k)}$ $\qquad \Delta H^o_{p.ứ} = +1209\ kJ/mol.$

1–8. a) Đảo ngược phương trình 2) rồi cộng 3 phương trình đó lại, loại trừ những chất có mặt ở cả hai vế :

1) $Mg_{(r)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \to MgO_{(r)}$ $\qquad \Delta H^o_1 = -601,70\ kJ$

2) $Mg(OH)_{2(r)} \to Mg_{(r)} + O_{2(k)} + H_{2(k)}$ $\qquad (-\Delta H^o_2) = +924,54\ kJ$

3) $H_{2(k)} + \frac{1}{2}O_{2(k)} \to H_2O_{(l)}$ $\qquad \Delta H^o_3 = -285,83\ kJ$

$Mg(OH)_{2(r)} \to MgO_{(r)} + H_2O_{(l)}$ $\qquad \Delta H^o_{p.ứ} = (\Delta H^o_1 + \Delta H^o_3) + (-\Delta H^o_2)$

$= 37,21\ kJ$

b) *Nhận xét*

Nhiệt của các phản ứng 1), 2), 3) chính là nhiệt tạo thành chuẩn của $MgO_{(r)}$, $Mg(OH)_{2(r)}$ và $H_2O_{(l)}$, do đó có thể áp dụng công thức :

$$\boxed{\Delta H^o_{p.ứ} = \sum m\Delta H^o_{tt\ (\text{sản phẩm})} - \sum n\Delta H^o_{tt\ (\text{chất tham gia phản ứng})}}$$

$$\Delta H^o_{p.ứ} = \left[\Delta H^o_{tt(MgO)} + \Delta H^o_{tt(H_2O)}\right] - \Delta H^o_{tt(Mg(OH)_2)}$$

$$(-601,70) \quad + (-285,83) \quad -(-924,54)$$

$$\Delta H^o_{p.ứ} = 37,21\ kJ.$$

1–9. $4NH_{3(k)} + 5O_{2(k)} \to 4NO_{(k)} + 6H_2O_{(k)}$ $\qquad \Delta H^o_{p.ứ} = ?$

Tra phụ lục để tìm ΔH^o_{tt} của $NH_{3(k)}$, $NO_{(k)}$, $H_2O_{(k)}$.

$$\Delta H^o_{p.ứ} = \sum m\Delta H^o_{tt\,(\text{sản phẩm})} - \sum n\Delta H^o_{tt\,(\text{chất tham gia phản ứng})}$$

= 4 mol (90,3 kJ/mol) + 6 mol (−241,8 kJ/mol)

− 4 mol (−45,9 kJ/mol) + 5 mol (0 kJ/mol)

= 361 kJ − 1451 kJ + 184 kJ − 0 kJ = −906 kJ

$\Delta H^o_{p.ứ} = -906\ kJ.$

1–10. $CH_3OH_{(l)} + \frac{3}{2}O_{2\,(k)} \to CO_{2(k)} + 2H_2O_{(k)}$

$$\Delta H^o_{\text{đốt cháy}} = -638,5\ kJ$$

$$\Delta H^o_{\text{pứ(đốt cháy)}} = \left[\Delta H^o_{tt\,CO_2(k)} + 2\Delta H^o_{tt\,H_2O(k)}\right] - \left[\Delta H^o_{tt\,CH_3OH} + \frac{3}{2}\Delta H^o_{tt\,O_2}\right]$$

$= 0$

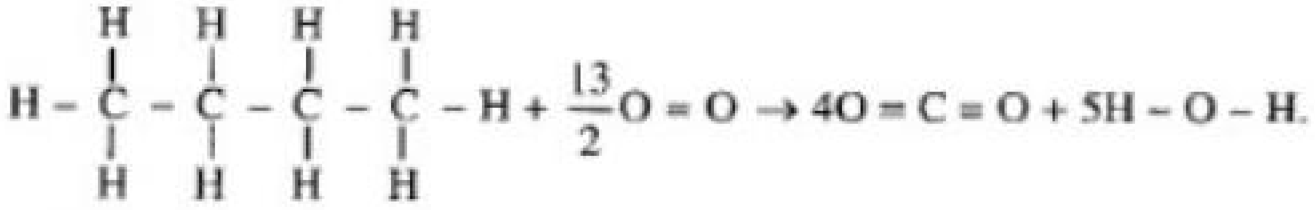
$$\Delta H^o_{tt\,CH_3OH} = -\Delta H^o_{\text{đốt cháy}} + \Delta H^o_{tt\,CO_2} + 2\Delta H^o_{tt\,H_2O_{(k)}}$$

= 638,5 kJ + 1 mol (−393,5 kJ/mol) + 2 mol (−241,8 kJ/mol)

$\Delta H^o_{tt\,CH_3OH(l)} = -238,6kJ$

https://tieulun.hopto.org

1–11. $C_4H_{10(k)} + \frac{13}{2}O_{2\,(k)} \rightarrow 4CO_{2(k)} + 5H_2O_{(k)}$ $\qquad \Delta H^o_{p.ứ} = ?$



$$\boxed{\Delta H^o_{pư} = \sum m\Delta H^o_{lk\ (\text{chất tham gia phản ứng})} - \sum n\Delta H^o_{lk\ (\text{sản phẩm})}}$$

$$= \left[10\Delta H_{C-H} + 3\Delta H_{C-C} + \frac{13}{2}\Delta H_{lk\,O=O}\right] - \left[8\Delta H_{lk\ O=C} + 10\Delta H_{lk\,H-O}\right]$$

$$\Delta H^o_{p.ứ} = \left[(10 \times 414\ kJ) + (3 \times 347\ kJ) + \left(\frac{13}{2} \times 498\ kJ\right)\right]$$

$$- [(8 \times 741\ kJ) + (10 \times 464\ kJ)] = -2150\ kJ$$

Phản ứng toả nhiệt mạnh

1–12. a) Năng lượng liên kết trung bình H – S trong H_2S (gồm 2 lk H – S)

$$S_{(r)} + H_{2(k)} \rightarrow H_2S_{(k)} \qquad \Delta H^o_{p.ứ} = -20{,}6\ kJ.$$

$\Delta H^o_{p.ứ}$ chính là ΔH^o_{tt} H_2S.

$$\boxed{\Delta H^o_{pư} = \sum m\Delta H^o_{lk\,(\text{chất tham gia phản ứng})} - \sum n\Delta H^o_{lk\,(\text{sản phẩm})}}$$

$$\Delta H^o_{pư} = \left[\Delta H^o_{lk\,(S_k)} + \Delta H^o_{lk(H-H)}\right] - 2\Delta H_{lk(H-S)}$$

$$\Delta H^o_{lk\,(S_{khí})} = 278{,}8\ kJ/mol\ .$$

Đó là năng lượng cần thiết để phá vỡ các liên kết S – S trong lưu huỳnh rắn thành 1 mol nguyên tử S ở trạng thái khí.

$$2\Delta H_{lk\,(H-S)} = \left[\Delta H^o_{lk\,(S_k)} + \Delta H^o_{lk(H-H)}\right] - \Delta H^o_{p.ứ}$$

$$2\Delta H_{lk(H-S)} = 278{,}8\ kJ + 436\ kJ - (-20{,}6\ kJ) = 735{,}4\ kJ$$

$$\Delta H_{lk(H-S)} = 735{,}4\ kJ/2 = 367{,}7\ kJ/mol\ \text{liên kết}$$

b) Cũng tiến hành tương tự như trên ta được :

Năng lượng liên kết trung bình S – F trong SF_6 (gồm 6 liên kết S – F) là $\Delta H_{lk(S-F)} = 327$ kJ/mol liên kết.

c) $\Delta H_{lk(O-F)} = 192$ kJ/mol liên kết. (OF_2 gồm 2 liên kết O – F).

1–13. a) Tiến hành tương tự câu a) bài 1–12 ta được :

Năng lượng liên kết trung bình cacbon – oxi :

– trong CO_2 là 823 kJ/mol liên kết

– trong CO là 1076 kJ/mol liên kết.

b) Tài liệu tra cứu cho biết :

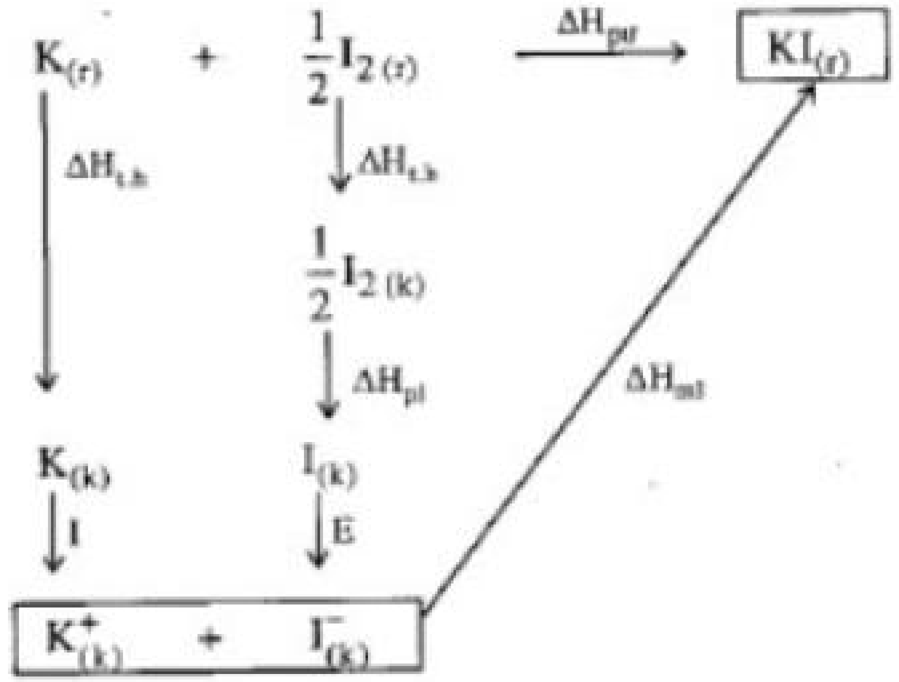
– Năng lượng liên kết đơn trung bình C – O là 351 kJ/mol liên kết.

– Năng lượng liên kết đôi trung bình C = O là 803 kJ/mol lk.

– Năng lượng liên kết ba trung bình C ≡ O là 1070 kJ/mol lk.

So với tài liệu tra cứu thì liên kết cacbon – oxi trong CO_2 là liên kết đôi (O = C = O) và trong CO là liên kết ba (C ≡ O).

1–14.



Áp dụng chu trình Booc – Habơ ta có :

$$\Delta H_{p.ứ} = [\Delta H_{th} + I]_{\text{của K}} + \left[\frac{1}{2}\Delta H_{th} + \frac{1}{2}\Delta H_{pl} + E\right]_{\text{của } I_2} + \Delta H_{ml}$$

Các số hạng trong vế phải phương trình trên đều có giá trị dương trừ số hạng E (ái lực với electron) và ΔH_{ml} (năng lượng tạo thành mạng lưới từ các ion) có giá trị âm.

Chuyển ΔH_{ml} sang vế trái và $\Delta H_{pứ}$ sang vế phải ta có

$$-\Delta H_{ml} = [\Delta H_{th} + I]_{\text{của K}} + \left[\frac{1}{2}\Delta H_{th} + \frac{1}{2}\Delta H_{p.l} + E\right]_{\text{của } I_2} - \Delta H_{pứ}$$

$$-\Delta H_{ml} = U_{ml}\ (\text{theo định nghĩa}).$$

Thay các giá trị cho trong đầu bài vào phương trình trên ta được. Năng lượng mạng lưới tinh thể $KI_{(r)}$ $U_{ml\,(KI)} = +649$ kJ/mol.

https://tieulun.hopto.org

1–15. Áp dụng chu trình Booc – Habơ như bài tập (1–14).

Tất cả các dữ kiện trong phương trình đều đã cho trong đầu bài trừ ái lực với electron của clo E_{Cl}.

Sắp xếp lại phương trình, rút ra E_{Cl}.

Kết quả : $E_{Cl} = -349$ kJ/mol.

Chương 2

2–1. a) 1 mol $SO_{3(k)}$ có entropi lớn hơn 1mol $SO_{2(k)}$. Đối với cùng số mol chất, cùng kiểu nguyên tử, cùng trạng thái vật lí, số nguyên tử trong phân tử càng nhiều thì càng nhiều cách vận động, do đó eptropi lớn hơn.

b) 1 mol $CO_{2(k)}$.

Đối với cùng một chất, eptropi tăng theo thứ tự rắn < lỏng < khí.

c) 3 mol $O_{2(k)}$.

Hai mẫu chứa cùng số nguyên tử O nhưng số phân tử khác nhau. Mặc dầu phân tử O_3 phức tạp hơn nhưng ở đây số phân tử O_2 nhiều hơn đã chiếm ưu thế vì có nhiều cách sắp xếp 3 mol tiểu phân hơn là cách sắp xếp 2 mol.

d) 1 mol $KBr_{(aq)}$

Hai mẫu có cùng số ion nhưng trong chất rắn chúng được sắp xếp theo một trật tự cao còn trong dung dịch chúng được phân bố hỗn loạn.

e) Nước biển trong mùa hè.

Entropi tăng khi nhiệt độ tăng.

g) 1 mol CCl_4.

Cùng là những hợp chất tương tự, entropi tăng theo khối lượng mol.

h) 1 mol $BaCl_{2(r)}$. Tương tự câu g).

i) 1 mol $Br_{2(k)}$. Tương tự câu b)

2–2. a) $\Delta S = S_k - S_l > 0$

b) $\Delta S = S_r - S_k < 0$

c) $\Delta S \approx S_{AgNO_3(aq)} - S_{AgNO_3(r)} > 0$

d) $\Delta S = S_k - S_{aq} > 0$

g) $\underbrace{N_{2(k)} + 3H_{2(k)}}_{\text{4 mol khí}} \rightarrow \underbrace{2NH_{3(k)}}_{\text{2 mol khí}} \qquad \Delta S < 0$

e) $\underbrace{2H_{2(k)} + O_{2(k)}}_{\text{3 mol khí}} \rightarrow \underbrace{2H_2O_{(k)}}_{\text{2 mol khí}} \qquad \Delta S < 0$

h) $CaCO_{3(r)} \xrightarrow{t^o} CaO_{(r)} + \underbrace{CO_{2(k)}}_{\text{1 mol khí}} \qquad \Delta S > 0.$

2–3. $\frac{1}{2}N_{2(k)} + O_{2(k)} \rightarrow NO_{2(k)}$

$$\Delta S^o_{p.ư} = S^o_{NO_2} - \left(S^o_{O_2} + \frac{1}{2}S^o_{N_2}\right)$$

$$= (1\text{mol } NO_2)(240{,}1\ J/K.mol) - \Big[(1\text{mol } O_2)(205{,}1\ J/K.mol) -$$

$$+\left(\frac{1}{2}\text{mol } N_2\right)(191{,}6\ J/K.mol)\Big]$$

$$\Delta S^o_{p.ư} = -60{,}8\ J/K$$

Chú ý rằng entropi tạo thành NO_2 có dấu âm, đó là do phản ứng bắt đầu với $1\frac{1}{2}$ mol khí và kết thúc là 1 mol khí, độ mất trật tự của hệ giảm đi.

2–4. a) $Fe_2O_{3(r)} + 2Al_{(r)} \rightarrow 2Fe_{(r)} + Al_2O_{3(r)}$

$$\Delta G^o_{p.ư} = \Delta H^o_{p.ư} - T\Delta S^o_{p.ư}$$

Tính $\Delta H^o_{p.ư}$. Vì ΔH^o_{tt} các đơn chất bằng không nên :

$$\Delta H^o_{p.ư} = \Delta H^o_{tt(Al_2O_3)} - \Delta H^o_{tt(Fe_2O_3)} = 851{,}5\ kJ$$

$$\Delta H^o_{p.ư} = \left(2S^o_{Fe} + S^o_{Al_2O_3}\right) - \left(S^o_{Fe_2O_3} + 2S^o_{Al}\right) = -0{,}038\ kJ/K.$$

$$\Delta H^o_{p.ư} = -840{,}2\ kJ$$

$\Delta G^o \ll 0 \rightarrow$ phản ứng có khả năng tự diễn biến mạnh.

b) $\Delta S^o < 0 \rightarrow$ ở 298 K ($-T\Delta S = +\ 11{,}3$ kJ) không có lợi cho phản ứng.

$\Delta H^o \ll 0$, yếu tố năng lượng là động lực của phản ứng.

2–5. $2Fe_2O_{3(r)} + 3C_{gr} \rightarrow 4Fe_{(r)} + 3CO_{2(k)}$

$$\Delta G^o_{p.ư} = \Delta H^o - T\Delta S^o$$

https://tieulun.hopto.org

$\Delta H^o = +468$ kJ

$\Delta S^o = ?$

$$\Delta S^o = \left(4S^o_{Fe} + 3S^o_{CO_2}\right) - \left(2S^o_{Fe_2O_3} + 3S^o_{C}\right) = +0,5603 \text{ kJ/K}$$

ở 298K : $\Delta G^o_{p.ứ} = 468 \text{ kJ} - 298(0,5603 \text{ kJ/K}) = 301 \text{ kJ}$.

$\Delta G^o_{p.ứ} > 0 \rightarrow$ phản ứng không tự diễn biến ở 298 K.

– Tuy nhiên, do $\Delta S > 0$ nên ở nhiệt độ cao, ΔG^o trở thành âm, phản ứng có khả năng tự diễn biến.

Nhiệt độ tối thiểu để phản ứng có thể xảy ra.

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o < 0 \rightarrow T\Delta S^o > \Delta H^o$$

$$T > \frac{\Delta H^o}{\Delta S^o}.$$

$$T > \frac{468 \text{ kJ}}{0,5603 \text{ kJ/K}} = 835,1 \text{ K hay } 561,9\ ^oC$$

Như vậy phản ứng chỉ có khả năng xảy ra ở nhiệt độ lớn hơn 561,9 °C và yếu tố entropi $\Delta S > 0$ (tăng độ mất trật tự) là động lực của phản ứng này.

2–6. $NH_4NO_{3(r)} \rightarrow NH_4NO_{3(aq)}$

$$\Delta H^o_{hoà\ tan} = \Delta H^o_{tt}\left[NH_4NO_{3(aq)}\right] - \Delta H^o_{tt}\left[NH_4NO_{3(r)}\right] = 25,7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^o_{hoà\ tan} = S^o_{NH_4NO_3(aq)} - S^o_{NH_4NO_3(r)} = 0,1087 \text{ kJ/K.mol}$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o = -6,7 \text{ kJ}.$$

$\Delta G^o < 0$ phản ứng tự diễn biến ở nhiệt độ phòng (298 K).

Ở đây, động lực của quá trình hoà tan là yếu tố entropi. Khi hoà tan trong nước, NH_4NO_3 bị phân li thành các ion chuyển động hỗn loạn làm cho hệ trở nên mất trật tự. Sự tăng entropi của hệ là động lực mạnh mẽ của sự tự diễn biến.

2–7. 1) $2H_2O_{2(l)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(k)}$

$$\Delta H^o_{p.ứ} = 2\Delta H^o_{tt}(H_2O) - 2\Delta H^o_{tt}(H_2O_2) = -196 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^o_{p.ứ} = 2S^o_{H_2O} + S^o_{O_2} - 2S^o_{H_2O_2} = +0,126 \text{ kJ/mol.K}$$

$\Delta G^o_{pứ} = \Delta H^o_{pứ} - T\Delta S^o_{pứ}$ vì $\Delta H^o < 0$, $\Delta S^o > 0 \rightarrow -T\Delta S < 0$ nên ở mọi giá trị của T, ΔG^o cũng đều âm.

Như vậy về nguyên tắc, phản ứng trên có khả năng xảy ra ở mọi nhiệt độ. Tuy nhiên, cần chú ý rằng, các phản ứng có khả năng xảy ra có xảy ra được hay không còn phụ thuộc vào những yếu tố động học.

7) $2H_2O_{(l)} + O_{2(l)} \rightarrow 2H_2O_{2(l)}$

Phản ứng (7) là phản ứng nghịch của phản ứng (1), do đó :

$\Delta H^o_{p.ứ} = +196$ kJ/mol ; $\Delta S^o_{p.ứ} = -0,126$ kJ/mol.K.

$\Delta G^o_{(7)} > 0$ ở mọi nhiệt độ

Như vậy, phản ứng (7) không có khả năng tự diễn biến ở mọi nhiệt độ.

2) $H_{2(k)} + Br_{2(k)} \rightarrow 2HBr_{(k)}$

Tính ra thì $\Delta H^o_{(2)} = -72,8$; $\Delta S^o_{(2)} = +0,114$

$\Delta H^o_{(2)} < 0$, $\Delta S^o_{(2)} > 0 \rightarrow \Delta G^o_{(2)} < 0$ ở mọi nhiệt độ.

Kết luận tương tự phản ứng (1)

8) $3O_{2(k)} \rightarrow 2O_{3(k)}$

Tính ra thì $\Delta H^o = +285$; $\Delta S^o = -137$.

$\Delta H^o_{(8)} > 0$, $\Delta S^o_{(8)} < 0 \rightarrow \Delta G^o_{(8)} > 0$ ở mọi nhiệt độ.

Kết luận tương tự phản ứng (7)

3) $NH_{3(k)} + HCl_{(k)} \rightarrow NH_4Cl_{(r)}$

$\Delta H^o_{(3)} = -176$, $\Delta S^o_{(3)} = -185$.

$$\Delta G^o_{(3)} = \Delta H^o_{(3)} - T\Delta S^o_{(3)} < 0 \rightarrow T < \frac{-176 \text{ kJ/mol}}{-0,285 \text{ kJ/mol.K}}$$

T(3) < 617 K.

5) $NH_4Cl_{(r)} \rightarrow NH_{3(k)} + HCl_{(k)}$

Phản ứng (5) là phản ứng nghịch của phản ứng(3).

Giải tương tự phản ứng (3) ta sẽ được

$T_{(5)} > 617$ K

4) Giải tương tự các phản ứng trên ta sẽ được $T_{(4)} < 550$ K.

6) $T_{(6)} > 517$ K.

2–8. $\Delta G^o_{p.ứ}$ trở thành âm ở nhiệt độ thấp hơn (T < 298). Như vậy $\Delta H^o < 0$, $\Delta S^o < 0$ và $-T\Delta S^o > 0$.

Ở T thấp, ΔH^o trở nên âm hơn giá trị dương ($-T\Delta S > 0$) do đó $\Delta G^o_{p.ứ} < 0$.

https://tieulun.hopto.org

2–9. Nhiệt độ sôi của một chất lỏng là nhiệt độ đó ở chất lỏng nguyên chất và chất khí nguyên chất nằm cân bằng với nhau dưới áp suất 1atm. Như vậy $\Delta G^o = 0$.

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$$

$$\Delta H^o = \Delta H^o_{tt}\left(Br_{2(k)}\right) - \Delta H^o_{tt}\left(Br_{2(l)}\right) = 30{,}91\,kJ/mol$$

$$\Delta S^o = S_o\left(Br_{2(k)}\right) - S^o\left(Br_{2(l)}\right) = 0{,}0932\ kJ/mol.K$$

$$\Delta G^o = 0 \rightarrow \Delta H^o = T\Delta S^o$$

$$T = \frac{\Delta H^o}{\Delta S^o} = 332K \text{ hay } 59\ ^oC.$$

2–10. Nhiệt độ có thể xảy ra phản ứng là nhiệt độ ở đó $\Delta G^o_{p.ư} < 0$

$$Cu_2O_{(r)} + C_{gr} \rightarrow 2Cu_{(r)} + CO_{(k)}$$

$$\Delta G^o_{p.ư} = \Delta H^o_{p.ư} - T\Delta S^o_{p.ư} < 0$$

$$\Delta H^o_{p.ư} < T\Delta S^o_{p.ư} \rightarrow T > \frac{\Delta H^o_{p.ư}}{\Delta S^o_{p.ư}}$$

$$T > \frac{58.100J}{165\ J/K} = 352K\ (79\ ^oC).$$

Như vậy ở nhiệt độ $T > 79\ ^oC$, $\Delta G^o < 0$, phản ứng trên có khả năng xảy ra.

2–11. $N_{2(k)} + O_{2(k)} \rightarrow 2NO_{(k)}$

a) $$\Delta G^o_{p.ư} = 2\Delta G^o_{tt(NO)} - \left[\Delta G^o_{tt(N_2)} + \Delta G^o_{tt(O_2)}\right]$$

Cần chú rằng ΔG^o_{tt} các đơn chất ở trạng thái chuẩn được quy ước bằng không (cũng như ΔH^o_{tt} các đơn chất). Do đó :

$$\Delta G^o_{pư} = 2\Delta G^o_{tt(NO)} = 2 \times 86{,}57\ kJ = +173{,}1\ kJ$$

Ở 298K, $\Delta G^o_{pư} > 0 \rightarrow$ phản ứng không có khả năng xảy ra (Đó là điều may mắn, nếu không ta sẽ chết ngạt vì NO là khí độc mà N_2 và O_2 lại là thành phần chủ yếu của không khí !)

b) $$\Delta G^o_{pư} = \Delta H^o_{pư} - T\Delta S^o_{pư}$$

- $$\Delta H^o_{pư} = 2\Delta H^o_{tt(NO)} - \left[\underbrace{\Delta H^o_{tt(N_2)}}_{=0} + \underbrace{\Delta H^o_{tt(O_2)}}_{=0}\right]$$

- $$\Delta S^o_{pư} = 2S^o_{(NO)} - \left[S^o_{N_2} + S^o_{O_2}\right]$$

Thay các giá trị ΔH^o_{tt} và S^o của các chất và các phương trình trên sẽ được kết quả như câu a).

2–12. $$\Delta G^o_{pư} = -RT\ln K_p$$

$$(-32900\ J) = -(8{,}314\ J/K.mol)(298\ K)\ \ln K_p$$

$$\ln K_p = 13{,}3$$

$$K_p = e^{13{,}3} = 6 \times 10^5.$$

Ở nhiệt độ phòng, hằng số cân bằng phản ứng tổng hợp NH_3 rất lớn nhưng tiếc rằng tốc độ phản ứng lại rất nhỏ nên phải tiến hành phản ứng ở nhiệt độ cao, có K_p nhỏ hơn.

2–13. $$\frac{3}{2}O_{2(k)} \rightarrow O_{3(k)}$$

$$\Delta G^o_{p.ư} = -RT\ln K_p$$

$$= -(8{,}314\ J/K.mol)(298\ K)\ \ln(2{,}47 \times 10^{-29})$$

$$\Delta G^o_{p.ư} = 163.000\ J \text{ hay } 163\ kJ.$$

$\Delta G^o_{p.ư} > 0 \rightarrow$ Phản ứng không có khả năng tự diễn biến ở nhiệt độ phòng.

2–14. $$MgCO_{3(r)} \rightarrow MgO_{(r)} + CO_{2(k)}$$

a) $$\Delta G^o_{p.ư} = \Delta H^o_{p.ư} - T\Delta S^o_{p.ư}$$

+ $\Delta H^o_{p.ư} = \Delta H^o_{tt}[MgO] + \Delta H^o_{tt}[CO_2] - \Delta H^o_{tt}[MgCO_3]$.

Thay các số liệu vào sẽ có kết quả là

$= 100,6\ kJ.$

+ $\Delta S^o = S^o[MgO] + S^o[CO_2] - S^o[MgCO_3]$

$= 174{,}9\ J/K$ hay $0{,}1749\ kJ/K$.

+ $\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o = 48{,}5\ kJ$. Phản ứng không có khả năng diễn ra ở nhiệt độ phòng.

b) Nhận xét : $\Delta H^o_{p.ư} > 0 \rightarrow$ phản ứng thu nhiệt.

$\Delta S^o_{p.ư} > 0 \rightarrow$ độ mất trật tự của hệ tăng do tạo ra 1mol chất khí (CO_2). Do đó yếu tố entropi là động lực của phản ứng (ở nhiệt độ thích hợp).

https://tieulun.hopto.org

c) $\Delta G^o = -RT\ln K_p$.

$$\ln Kp = -\frac{\Delta G^o}{RT} = \frac{48500\ J}{(8,314\ J/K.mol)(298\ K)} = -19,6$$

$$K_p = e^{-19,6} = 3\times 10^{-9}$$

$$K_p = p_{CO_2} = 3\times 10^{-9}.$$

d) $\Delta G^o_{p.ứ} = \Delta H^o_{p.ứ} - T\Delta S^o_{p.ứ}$

$\Delta G^o_{p.ứ}$ có giá trị càng âm, khả năng tự diễn biến của phản ứng càng cao, ở đây $\Delta H^o_{p.ứ} > 0$, $\Delta S^o > 0$, T càng cao, $-T\Delta S$ càng âm, do đó $\Delta H^o_{p.ứ}$ càng âm.

$$\Delta G^o_{p.ứ} = \Delta H^o_{p.ứ} - T\Delta S^o_{p.ứ} < 0$$

$$\Delta H^o_{p.ứ} - T\Delta S^o_{p.ứ} < 0 \rightarrow T > \frac{\Delta H^o}{\Delta S^o}$$

$$T > \frac{100,6\ kJ}{0,1749\ kJ/K} = 575,2\ K\ (\text{hay } 302\ ^oC)$$

Ở nhiệt độ cao hơn 302°C. Phản ứng trên có khả năng tự diễn biến và nhiệt độ càng cao, phản ứng diễn ra càng thuận lợi hơn.

2–15. $HBrO_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + BrO^-_{(aq)}$

a) $\Delta G^o = -RT\ln K_c$

$$= -8,31\ J/mol.K \times \frac{1kJ}{1000J} \times 298K \times \ln(2,3\times 10^{-9})$$

$$= 49\ kJ/mol$$

b) $\Delta G = \Delta G^o + RT\ln Q$

$$Q = \frac{[H_3O^+][BrO^-]}{[HBrO]} = \frac{(6,0\times 10^{-4})(0,10)}{0,20} = 3,0\times 10^{-4}$$

$$\Delta G = 49\ kJ/mol + \left[8,31\ J/mol.K \times \frac{1\ kJ}{1000J} \times 298K \times \ln(3,0\times 10^{-4})\right]$$

$$= 29\ kJ/mol.$$

2–16. a) Tính hằng số cân bằng của phản ứng ở 298 K và 973 K.

$$\Delta G^o = -RT\ln K \rightarrow K = e^{-(\Delta G^o/RT)}$$

Ở 298 K :

$$-\left(\frac{\Delta G^o}{RT}\right) = -\left(\frac{-141600\ J/mol}{8,31\ J/mol.K \times 298\ K}\right) = 57,2$$

do đó $K = e^{-(\Delta G^o/RT)} = e^{57,2} = 7\times 10^{24}$

Ở 973 K :

$$-\frac{\Delta G^o}{RT} = -\left(\frac{-12120\ J/mol}{8,31\ J/mol.K \times 298\ K}\right) = 1,50$$

do đo $K = e^{-(\Delta G^o/RT)} = e^{1,50} = 4,5$.

Trong mục (2.4.6.2) ta biết rằng $\ln\frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^o}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ đối với phản ứng toả nhiệt ($\Delta H^o < 0$), khi $T_2 > T_1$ thì $K_2 < K_1$.

Phản ứng trên là phản ứng toả nhiệt nên

$$K_{973K} = 4,5 < K_{298K} = 57,2.$$

b) Tính giá trị của tỉ số phản ứng Q.

$$Q = \frac{p^2_{SO_3}}{p^2_{SO_2} \times p_{O_2}} = \frac{0,100^2}{0,500^2 \times 0,0100} = 4,00$$

Q < K ở cả hai nhiệt độ (298K và 973K).

Để tiến tới Q = K, trong biểu thức tính Q, mẫu số phải giảm, tử số phải tăng tức là phải tạo thêm SO_3. Nói khác đi, ở cả hai nhiệt độ phản ứng phải tiến triển theo thuận để đạt tới cân bằng.

Tuy nhiên, ở 298 K, phản ứng phải chuyển mạnh về bên phải trước khi đạt tới cân bằng, còn ở 973 K, phản ứng chỉ cần chuyển dịch nhẹ về bên phải.

c) Tính sự biến đổi năng lượng tự do trong điều kiện không chuẩn ở 298 K và 973 K.

$$\Delta G_{298} = \Delta G^o + RT\ln Q.$$

$$= -141,6\ kJ/mol + (8,31\times 10^{-3}\ kJ/mol.K \times 298K \times \ln 4,00)$$

$$= -138,2\ kJ/mol.$$

$$\Delta G_{973} = \Delta G^o + RT\ln Q$$

$$= -12,12\ kJ/mol + (8,31\times 10^{-3}\ kJ/mol.K \times 973K \times \ln 4,00)$$

$$= -0,9\ kJ/mol.$$

https://tieulun.hopto.org

3–1. a) $4NO_{(k)} + O_{2(k)} \rightarrow 2N_2O_{3(k)}$

Tốc độ (v) $= -\dfrac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = -\dfrac{1}{4}\dfrac{\Delta[NO]}{\Delta t} = \dfrac{1}{2}\dfrac{\Delta[N_2O_3]}{\Delta t}$

b) $-\dfrac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = -\dfrac{1}{4}\dfrac{\Delta[NO]}{\Delta t} = -\dfrac{1}{4}\left[-1,60\times10^{-4}\ mol/L.s\right]$

$$= 4,00\times10^{-5}\ mol/L.s.$$

3–2. a) $2N_2O_{5(k)} \rightarrow 4NO_{2(k)} + O_{2(k)}$

b) $CH_{4(k)} + 2O_{2(k)} \rightarrow 2H_2O_{(k)} + CO_{2(k)}$

3–3. Bậc 1 đối với Br^- ; bậc 1 đối với BrO_3^- , bậc 2 đối với H^+. Bậc 4 đối với toàn phản ứng.

3–4. Tốc độ phản ứng :

$$NO_{2(k)} + CO_{(k)} \rightarrow NO_{(k)} + CO_{2(k)}$$

$$v = k[NO_2]^m[CO]^n$$

– Tính m trong $[NO_2]^m$

Ta lấy tỉ số biểu thức tốc độ đối với 2 thí nghiệm 1 và 2, trong đó chỉ có $[NO_2]$ thay đổi còn [CO] thì không đổi (để biết khi thay đổi nồng độ NO_2 thì tốc độ phản ứng thay đổi như thế nào), k là một hằng số.

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k[NO_2]_2^m[CO]_2^n}{k[NO_2]_1[CO]_1^n} = \left(\frac{[NO_2]_2}{[NO_2]_1}\right)^m$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{[NO_2]_2}{[NO_2]_1}\right)^m$$

$$\underbrace{\frac{0,080\ mol/L.s}{0,0050\ mol/L.s}} = \left(\frac{0,40\ mol/L}{0,10\ mol/L}\right)^m$$

$$16 = 4,0^m \rightarrow m = 2.$$

Như vậy, phản ứng bậc 2 đối với NO_2.

– Tính n trong $[CO]^n$

Ta lấy tỉ số biểu thức tốc độ phản ứng trong thí nghiệm 1 và 3 trong đó [CO] thay đổi, còn $[NO_2]$ thì không (để biết khi thay đổi nồng độ [CO] thì tốc độ phản ứng thay đổi như thế nào ?)

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k[NO_2]_3^2[CO]_3^n}{k[NO_2]_1^2[CO]_1^n} = \left(\frac{[CO]_3}{[CO]_1}\right)^n$$

$$\frac{v_3}{v_1} = \left(\frac{[CO]_3}{[CO]_1}\right)^n$$

$$\frac{0,0050\ mol/L.s}{0,0050\ mol/L.s} = \left(\frac{0,20\ mol/L}{0,10\ mol/L}\right)^n$$

Vì $1 = (2,0)^n \rightarrow n = 0.$

Tốc độ phản ứng không thay đổi khi [CO] thay đổi, vậy phản ứng bậc không đối với CO.

Vậy biểu thức tốc độ phản ứng là :

$$v = k[NO_2][CO]^0 = k[NO_2]^2.(1) = k[NO_2]^2.$$

3–5. Phản ứng : $H_{2(k)} + I_{2(k)} \rightarrow 2HI_{(k)}$

$$v = k[H_2]^m[I_2]^n$$

Tiến hành tương tự bài tập (3–4) :

– Từ thí nghiệm (1) và (3) $\rightarrow m = 1$

– Từ thí nghiệm (2) và (4) $\rightarrow n = 1$

Như vậy : $v = k[H_2][I_2]$ *: phản ứng bậc 2*

3–6. Phản ứng :

$$O_{2(k)} + 2NO_{(k)} \rightarrow 2NO_{2(k)}$$

$$v = k[O_2]^m[NO]^n$$

a) Tiến hành tương tự bài tập (3–4) :

– Từ thí nghiệm (2) và (1) $\rightarrow m = 1$

– Từ thí nghiệm (3) và (1)
hoặc (4) – (1)
hoặc (5) – (1) } $\rightarrow n = 2$

https://tieulun.hopto.org

Như vậy, phản ứng trên là bậc nhất đối với $[O_2]$, bậc 2 đối với [NO] và bậc 3 đối với toàn phản ứng.

Biểu thức tốc độ phản ứng :

$$v = k[O_2][NO]^2.$$

b) Tính hằng số tốc độ phản ứng k

Vì các thí nghiệm trên được tiến hành ở cùng nhiệt độ nên hằng số cân bằng k không thay đổi, do đó ra có thể dùng các dữ kiện của bất kì thí nghiệm nào để tính k. Chẳng hạn ta dùng thí nghiệm 1

$$v_1 = k[O_2]_1[NO]_1^2$$

Các giá trị v_1, $[O_2]_1$, $[NO]_1$ và bậc của phản ứng đã biết, từ đó ta rút ra k

$$k = \frac{v_1}{[O_2]_1[NO]_1^2} = \frac{3,21\times10^{-3}\,mol/L.s}{(1,10\times10^{-2}\,mol/L)(1,30\times10^{-2}\,mol/L)^2}$$

$$k = \frac{3,21\times10^{-3}\,mol/L.s}{1,86\times10^{-6}\,mol^3/L^3} = 1,73\times10^3\,L^2/mol^2.s.$$

$$k = 1,73\times10^3\,L^2/mol^2.s$$

Cước chú. Đơn vị của hằng số tốc độ phản ứng k bằng :

$$\text{Đơn vị } k = \frac{\left(\frac{L}{mol}\right)^{\text{bậc của phản ứng - 1}}}{t}$$

3–7. Ta biết k_1 đo ở $T_1 = 298K$.

Ở nhiệt độ T_2 nào thì k_2 gấp đôi k_1 $(k_2 = 2k_1)$

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

$$\ln\left(\frac{2k_1}{k_1}\right) = \frac{48,0\,kJ/mol}{8,314\times10^{-3}\,kJ/K.mol}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{298K}\right]$$

$$\ln2 = -\left(5,77\times10^{-3}K\right)\left[\frac{1}{T_2} - 0,00336\right]$$

Giải ra được $T_2 = 309K$.

Khi nhiệt độ tăng thêm 11K, tốc độ phản ứng tăng gấp đôi (phù hợp với quy tắc kinh nghiệm của các nhà hoá học : Khi nhiệt độ tăng lên 10°C, tốc độ phản ứng tăng khoảng 2 lần).

3–8. Thời gian cần thiết để nồng độ ban đầu giảm đi 1/2 chính là chu kì bán huỷ của phản ứng.

Vì là phản ứng bậc nhất, ta áp dụng công thức

$$t_{1/2} = \frac{\ln2}{k} = \frac{0,693}{9,2s^{-1}} = 0,075s.$$

3–9. $$t_{1/2} = \frac{\ln2}{k} = \frac{0,693}{4,62\times10^{-10}/năm} = 1,5\times10^9\,năm.$$

3–10. $$\ln\frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

$$E_a = -R\left(\ln\frac{k_2}{k_1}\right)\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)^{-1}$$

$$= -(8,314\,J/mol.K)\left(\ln\frac{1,10\times10^{-5}\,L/mol.s}{9,51\times10^{-9}\,L/mol.s}\right)\left(\frac{1}{600K} - \frac{1}{500K}\right)$$

$$E_a = 1,76\times10^5\,J/mol = 1,76\times10^2\,kJ/mol$$

3–11. Tương tự bài 3–10.

$$E_a = 57,2\,kJ$$

3–12. a) $2NO_{(k)} + 2H_{2(k)} \rightarrow N_{2(k)} + 2H_2O_{(k)}$

b) Bước 2 là đơn phân tử.

Tất cả các bước khác là lưỡng phân tử.

c) $v_1 = k_1[NO]^2$ $\quad v_4 = k_4[HO][H]$

$v_2 = k_2[H_2]$ $\quad v_5 = k_5[H][N_2O]$

$v_3 = k_3[N_2O_2]$

3–13. a) Bước (1) : đơn phân tử

Bước (2) : lưỡng phân tử.

b) Tốc độ của bước (2) quyết định tốc độ phân huỷ ozon vì là bước chậm nhất. Biểu thức tốc độ phản ứng của bước (2) :

$$v_2 = k_2[O_3][O]$$

c) Biểu thức tốc độ phản ứng phân huỷ ozon :

v_2 quyết định tốc độ của phản ứng phân huỷ ozon nhưng trong biểu thức của v_2 lại có O nguyên tử là một chất trung gian không được phép có mặt trong biểu thức tốc độ phản ứng chung. Vì vậy cần phải thay [O] bằng nồng độ các chất phản ứng và sản phẩm của phản ứng.

https://tieulun.hopto.org

Theo đầu bài, bước sơ cấp (1)

$$O_{3(k)} \underset{k_n}{\overset{k_t}{\rightleftarrows}} O_{2(k)} + O_{(k)}$$

k_t và k_n là hằng số cân bằng phân li thuận nghịch của ozon trong bước sơ cấp (1).

Khi đạt tới cân bằng thì tốc độ phản ứng thuận bằng tốc độ phản ứng nghịch

$$k_t[O_3] = k_n[O_2][O]$$

$$\rightarrow \quad [O] = \frac{k_t[O_3]}{k_n[O_2]}$$

Thay $[O]$ vào biểu thức :

$$v_2 = k_2[O_3][O]$$

$$v_2 = k_2[O_3] \times \frac{k_t[O_3]}{k_n[O_2]} = \frac{k_2k_t[O_3]^2}{k_n[O_2]}$$

hay $$v_2 = K[O_3]^2[O_2]^{-1} = K\frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

Điều đó có nghĩa là nếu nồng độ O_2 tăng gấp đôi thì tốc độ phân huỷ O_3 giảm đi một nửa.

3–14. Bước (1) $\quad NO_{(k)} + Br_{2(k)} \rightleftarrows NOBr_{2(k)}$ $\quad$ nhanh

Bước (2) $\quad NOBr_{2(k)} + NO_{(k)} \rightarrow 2NOBr_{(k)}$ $\quad$ chậm

Nếu cơ chế phản ứng trên là đúng thì biểu thức tốc độ của bước sơ cấp (2) – bước chậm – cũng là biểu thức của tốc độ phản ứng chung.

$$v_{\text{phản ứng}} = v_2 = k_2[NOBr_2][NO]$$

Nhưng trong biểu thức v_2 có hợp chất trung gian $NOBr_2$ mà biểu thức của phản ứng chung chỉ cho phép có mặt các chất phản ứng và các sản phẩm của phản ứng, vì vậy phải loại trừ $[NOBr_2]$ trong biểu thức v_2 .

Bước sơ cấp (1) đạt tới cân bằng khi tốc độ phản ứng thuận và phản ứng nghịch bằng nhau :

$$NOBr_{2(k)} \rightleftarrows NO_{(k)} + Br_{2(k)}$$

$$k_t[NOBr_2] = k_n[NO][Br_2]$$

$$[NOBr_2] = \frac{k_n[NO][Br_2]}{k_t}$$

k_t và k_n là hằng số cân bằng của phản ứng thuận và nghịch.

Thay $[NOBr_2]$ vào v_2

$$v_2 = k_2[NOBr_2][NO] = \frac{k_2k_n}{k_t}[NO][Br_2][NO]$$

$$v_2 = K[NO]^2[Br_2]$$

Cơ chế phản ứng đề nghị là đúng vì :

1. Biểu thức tốc độ phản ứng phù hợp với biểu thức tốc độ thực nghiệm (bước 2)
2. Các bước sơ cấp hợp lí : không quá hai phân tử va chạm đồng thời.
3. Tổ hợp các bước thành phản ứng chung :

$$2NO_{(k)} + Br_{2(k)} \rightarrow 2NOBr_{(k)}$$

3–15. Có thể có chất xúc tác cho phản ứng (3) vì

$$E^o_{(3)} = E^o_{ox} - E^o_{kh}$$

$$E^o_{(3)} = E^o_{Ag/Ag} - E^o_{Cu/Cu} = 0{,}80\ V - 0{,}34\ V = 0{,}46\ V$$

$E^o_3 > 0 \rightarrow \Delta G^o_3 = -nFE^o_3 < 0 \rightarrow$ phản ứng có khả năng tự diễn biến.

Chất xúc tác chỉ có khả năng làm tăng tốc độ của những phản ứng có khả năng tự diễn biến ($\Delta G < 0$).

– Không chỉ có chất xúc tác cho các phản ứng 1), 2), 4) vì các phản ứng đó không có khả năng tự diễn biến ($\Delta G > 0$).

Ví dụ phản ứng (1)

$$E^o_{(1)} = E^o_{2H^+/H_2} - E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0 - (0{,}77) = -0{,}77\ V < 0$$

$E^o_1 < 0 \rightarrow \Delta G^o_3 = -nFE^o_1 > 0 \rightarrow$ phản ứng không có khả năng tự diễn biến.

3–16. Như đầu bài đã nêu, phương trình phản ứng

$$2Fe + 3Br_2 \rightarrow 2FeBr_3$$

là phương trình tổng (gồm nhiều bước sơ cấp không nêu ở đây) của phản ứng tạo thành $FeBr_3$ từ Fe và Br_2 .

Phương trình tổng của phản ứng điều chế bromobenzen từ brom và benzen là tổ hợp của các bước sơ cấp :

$$FeBr_3 + Br_2 \rightarrow \cancel{FeBr_4^-} + \cancel{Br^+}$$

$$\cancel{Br^+} + C_6H_6 \rightarrow \cancel{C_6H_6Br^+}$$

$$\cancel{C_6H_6Br^+} \rightarrow C_6H_5Br + \cancel{H^+}$$

$$\cancel{FeBr_4^-} + \cancel{H^+} \rightarrow FeBr_3 + HBr$$

$$Br_2 + C_6H_6 + \boxed{FeBr_3} \rightarrow C_6H_5Br + HBr + \boxed{FeBr_3}$$

https://tieulun.hopto.org

hay $Br_2 + C_6H_6 \xrightarrow{xt:FeBr_3} C_6H_5Br + HBr$

Qua đó ta thấy, sắt không phải là chất xúc tác vì nó bị tiêu thụ trong quá trình phản ứng.

Ở đây $FeBr_3$ là chất xúc tác : nó có tham gia vào các bước phản ứng nhưng không bị tiêu hao sau phản ứng.

Chương 4

4–2. $\overset{0}{Mn}_2(CO)_{10}$, $CH_3\overset{1}{Mn}(CO)_5$, $\left[\overset{-1}{Mn}(CO)_5\right]^-$

$\left[\overset{-2}{Fe}(CO)_4\right]^{2-}$, $\overset{0}{Fe}(CO)_5$, $\overset{0}{Fe}(CO)_4$

$\overset{0}{Co}_2(CO)_9$ $\quad H\overset{-1}{Co}(CO)_4$

$\overset{0}{Ni}(CO)_4$

$\left[Rn^{2+}(NH_3)_5(N_2)\right]^{2+}$

4–3. a) $\left[\overset{3+}{Fe}(CN)_6\right]^{3-} \rightarrow \left[\overset{+2}{Fe}(CN)_6\right]^{4-}$

$\left[\overset{+3}{Co}(NH_3)_5Cl\right]^{2+} + \overset{+2}{Cr}(H_2O)_6^{2+} \rightarrow \left[(NH_3)_5\overset{+3}{Co}Cl\overset{+2}{Cr}(H_2O)_5\right]^{4+}$

$\left[(NH_3)_5\overset{+2}{Co}Cl\overset{+3}{Cr}(H_2O)_5\right]^{4+} \xrightarrow{5H^+} Co^{2+} + 5NH_4^+ + \overset{+3}{Cr}(H_2O)_5Cl^{2+}$

Chương 5

5–1. a)

	$PbSO_{4(r)}$	$\rightarrow Pb^{2+}_{(aq)}$	$+ SO^{2-}_{4(aq)}$
Độ tan mol	$1,4 \times 10^{-4}M$	$\rightarrow 1,4 \times 10^{-4}M$	$1,4 \times 10^{-4}M$

Tích số tan $T_{PbSO_4} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = 1,96.10^{-8}$

b)

	$PbF_{2(r)}$	$\rightarrow Pb^{2+}_{(aq)}$	$+ 2F^-_{(aq)}$
tan	$2,6 \times 10^{-3}M$	$2,6 \times 10^{-3}M$	$2(2,6 \times 10^{-3}M)$

$T_{PbF_2} = [Pb^{2+}][F^-]^2 = 7,0 \times 10^{-8}$

5–2. a) $Ca(OH)_{2(r)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$

Nồng độ ban đầu	0	0	
Khi cân bằng	S	2S	(S là độ tan mol)

$T_{Ca(OH)_2} = [Ca^{2+}][OH^-]^2 = S \times (2S)^2 = 4S^3 = 6,5 \times 10^{-6}$

$S = 1,2 \times 10^{-2}M$

b) $Ca(NO_3)_{2(aq)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2NO_3^-$

0,10M $\quad$ 0,10M

$Ca(OH)_{2(r)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$

$0,10M + S \quad 2S$

Khi cân bằng

$T_{Ca(OH)_2} = [Ca^{2+}][OH^-]^2 = 6,5 \times 10^{-6} \simeq (0,10)(2S)^2$

$S = 4,0 \times 10^{-3}M$

Độ tan giảm, do có ion cùng tên nên cân bằng tan của $Ca(OH)_2$ chuyển dịch về bên trái.

5–3. a) $NiCO_{3(r)} \rightleftarrows Ni^{2+}_{(aq)} + CO^{2-}_{3(aq)}$

$T_{NiCO_3} = 6,6 \times 10^{-9}$

Tích số ion $Q = [Ni^{2+}][CO_3^{2-}] = (1,5 \times 10^{-6})(6 \times 10^{-4}) = 9 \times 10^{-10}$

$Q < T_{NiCO_3}$

Tích số ion nhỏ hơn tích số tan, không xảy ra kết tủa.

b) Tăng $[CO_3^{2-}]$ lên 100 lần : $[CO_3^{2-}] = 6 \times 10^{-2}$

$Q = 9,0 \times 10^{-8} > T_{NiCO_3}$

sẽ xảy ra kết tủa cho tới khi nồng độ Ni^{2+} và CO_3^{2-} giảm tới mức tích của chúng bằng T.

5–4. Không có kết tủa vì Q < T

5–5. $NiS_{(r)} \rightleftarrows Ni^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)}$

$T_{NiS} = [Ni^{2+}][S^{2-}] = 3 \times 10^{-21}$

$\rightarrow [S^{2-}] = 3 \times 10^{-19}M.$

https://tieulun.hopto.org

a) Nếu tăng thêm nồng độ của S^{2-} lên chút ít để $Q = [Ni^{2+}][S^{2-}] > T_{NiS}$ thì sẽ bắt đầu kết tủa.

b) Khi nồng độ S^{2-} đạt tới 0,00010M, lượng niken lớn nhất còn lại trong dung dịch là :

$$[Ni^{2+}] = \frac{T_{NiS}}{[S^{2-}]} = 3,0 \times 10^{-17}M.$$

Như vậy, coi như đã tách hầu hết Ni^{2+} ra khỏi dung dịch ngay cả khi nồng độ S^{2-} rất thấp (1×10^{-4}M).

5-6. a) Điểm mấu chốt là : Chất kết tủa trước là chất có tích số ion vượt quá tích số tan trước

– Đối với CdS

$$[S^{2-}] = \frac{T_{CdS}}{[Cd^{2+}]} = \frac{3,6 \times 10^{-29}}{0,020} = 1,8 \times 10^{-27}M.$$

– Đối với NiS

$$[S^{2-}] = \frac{T_{NiS}}{[Ni^{2+}]} = \frac{3,0 \times 10^{-21}}{0,020} = 1,5 \times 10^{-19}M$$

Rõ ràng là nồng độ ion sunfua cần thiết để bắt đầu kết tủa CdS *nhỏ hơn* khi bắt đầu kết tủa NiS khoảng 100 triệu lần!

Vậy CdS kết tủa trước.

b) Khi NiS bắt đầu kết tủa thì nồng độ của S^{2-} phải lớn hơn $1,5 \times 10^{-19}$M. Như vậy, nồng độ Cd^{2+} có thể tồn tại ngay trước khi NiS bắt đầu kết tủa là :

$$[Cd^{2+}] = \frac{T_{CdS}}{[S^{2-}]} = \frac{3,6 \times 10^{-29}}{1,5 \times 10^{-19}} = 2,4 \times 10^{-10}M.$$

c) Ngay trước khi NiS bắt đầu kết tủa, nồng độ của Cd^{2+} đã giảm từ 0,020M tới $2,4 \times 10^{-10}$M. (giảm gần 100 triệu lần !)

Như vậy, có thể tách Cd^{2+} và Ni^{+} ra khỏi dung dịch bằng cách khống chế chính xác nồng độ của ion S^{2-}.

5-7. a) Dùng *HCl* để cho kết tủa AgCl. $BiCl_3$ tan trong axit mạnh.

b) Dùng OH^- để cho kết tủa $Fe(OH)_2$ hoặc S^{2-} để cho kết tủa FeS. K^+ cho các muối sunfua và hiđroxit tan.

5-8. $[OH^-]$ *lớn nhất* không gây ra kết tủa $Mg(OH)_2$ (mà chỉ có dung dịch bão hoà)

$$Mg(OH)_{2(r)} \rightleftarrows Mg^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

$$[OH^-]^2 = \frac{T_{Mg(OH)_2}}{[Mg^{2+}]} \rightarrow [OH^-] = 1,2 \times 10^{-5}M.$$

Muốn ngăn cản sự kết tủa $Mg(OH)_2$ trong dung dịch đó

$[OH^-]$ phải $< 1,2 \times 10^{-5}$M.

Lượng NH_4Cl cần thêm vào :

$$NH_4Cl_{(aq)} \rightarrow NH^+_{4(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

xM   xM

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$(0,10 - 1,2 \times 10^{-5})$ M $(1,2 \times 10^{-5})$M $(1,2 \times 10^{-5})$M

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Giải ra được $[NH_4^+] = 0,15$ mol NH_4^+ /1 L dung dịch

Khi thêm 0,15 mol NH_4Cl vào 1,0 L dung dịch NH_3 làm giảm $[OH^-]$ xuống còn $1,2 \times 10^{-5}$M. Như vậy, $Q = [Mg^{2+}][OH]^2 < T_{Mg(OH)_2}$ không kết tủa.

5-9. $T_{AgCl} = 1,8 \times 10^{-10} > T_{AgBr} = 3,3 \times 10^{-13}$

AgBr khó tan hơn AgCl.

Nếu thêm ion Br^- vào huyền phù $AgCl_{(r)}$ mà có thể chuyển thành AgBr thì phương trình phản ứng sau phải có K > 1

$AgCl_{(r)} \rightarrow Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ $T_{AgCl} = 1,8 \times 10^{-10}$

$Br^-_{(aq)} + Ag^+_{(aq)} \rightarrow AgBr_{(r)}$ $\frac{1}{T_{AgBr}} = \frac{1}{3,3 \times 10^{-13}}$

$AgCl_{(r)} + Br^-_{(aq)} \rightleftarrows AgBr_{(r)} + Cl^-_{(aq)}$ $K_{chung} = T_{AgCl} \times \frac{1}{T_{AgBr}}$

Như vậy, có thể chuyển AgCl → AgBr $K_{chung} = 5,5 \times 10^{+2}$

5-10. $AgCl_{(r)} + 2NH_{3(aq)} \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ $K_{p.ư} = ?$

Nếu 0,050 mol AgCl được hoà tan có nghĩa là 0,050 mol phức $[Ag(NH_3)_2]^+$ được tạo thành. Nồng độ Cl^- cũng phải là 0,050M.

https://tieulun.hopto.org

Ta tìm hằng số cân bằng của phản ứng trên :

$AgCl_{(r)} \rightarrow Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ $\quad T = 1,8 \times 10^{-10}$

$Ag^+_{(aq)} + 2NH_{3(aq)} \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+_{(aq)}$ $\quad K_{tt} = 1,6 \times 10^7$

$AgCl_{(r)} + 2NH_{3(aq)} \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ $\quad K_{p.ứ} = T \times K_{tt[Ag(NH_3)_2]}$

$$K_{p.ứ} = 2,9 \times 10^{-3}M.$$

$$K = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+[Cl^-]}{[NH_3]^2} = \frac{(0,050)(0,050)}{[NH_3]^2}$$

Giải ra được $[NH_3] = 0,93M$.

Như vậy, muốn hoà tan 0,050 mol AgCl cần một lượng NH_3 để tạo phức với ion Ag^+ là (2 × 0,050 mol hay 0,10 mol NH_3) và một lượng NH_3 là 0,93M nằm trong dung dịch khi cân bằng nghĩa là : 0,01M + 0,93M = 1,03M hay 1,03 mol NH_3.

5–11. Khi hoà tan hoàn toàn trong dung dịch NH_3, 0,010 mol AgCl tạo thành 0,010 mol $[Ag(NH_3)_2]^+$ và 0,010 mol Cl^-.

Cách tìm nồng độ NH_3 nằm trong dung dịch khi cân bằng được tiến hành tương tự bài tập 5–10. Kết quả là :

$$[NH_3]_{\text{trong dung dịch}} = 0,19M \text{ hay } 0,19 \text{ mol.}$$

Lượng NH_3 ta có là : (0,100L)(4,0M) = 0,40mol.

Lượng NH_3 cần để tạo thành 0,010 mol phức $Ag(NH_3)_2$ là 0,010 × 2 = 0,020 mol và có mặt trong dung dịch là 0,19 mol.

Tổng lượng NH_3 cần 0,020 + 0,19 = 0,21 mol. Như vậy lượng NH_3 đủ để hoà tan AgCl.

5–12. $Mg(OH)_{2(r)} \rightleftarrows Mg^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$ $\quad T = 1,5 \times 10^{-11}$

$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$ $\quad K = 1,8 \times 10^{-5}$

Cần tìm $[OH^-]$ để $Mg(OH)_2$ bắt đầu kết tủa khi $[Mg^{2+}] = 0,10M$

$$[OH^-] = \frac{T_{Mg(OH)_2}}{[Mg^{2+}]} = 1,2 \times 10^{-5} M.$$

Khi $[OH^-] > 1,2 \times 10^{-5}M$ thì bắt đầu kết tủa $Mg(OH)_2$.

– Tìm nồng độ của NH_3 có thể sinh ra $1,2 \times 10^{-5}$ M $[OH^-]$

	$NH_{3(aq)}$	$+ H_2O_{(l)} \rightleftarrows$	$NH^+_{4(aq)}$	+	$OH^-_{(aq)}$
ban đầu	xM		0		0
khi cân bằng	$(x - 1,2 \times 10^{-5})$M		$(1,2 \times 10^{-5})$M		$(1,2 \times 10^{-5})$M

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{x - (1,2 \times 10^{-5})} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Giải ra $x = [NH_3]_{\text{ban đầu}} = 2,0 \times 10^{-5}$ M

5–13. $Zn(OH)_{2(r)} \rightleftarrows Zn^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$ $\quad T_{Zn(OH)_2} = 4,5 \times 10^{-17}$

$[Zn(OH)_4]^{2-} \rightleftarrows Zn^{2+}_{(aq)} + 4OH^-_{(aq)}$ $\quad K_{p.l} = 3,5 \times 10^{-16}$

a) $pH = 11,8 \rightarrow pOH = 2,20 \rightarrow [OH^-] = 10^{-2,20}$

$[OH^-] = 6,3 \times 10^{-3}$

$$T_{Zn(OH)_2} = [Zn^{2+}][OH^-]^2 \rightarrow [Zn^{2+}] = \frac{T_{Zn(OH)_2}}{[OH^-]^2} = 1,1 \times 10^{-12}M$$

$[Zn^{2+}] = 1,1 \times 10^{-12}M$

b) Cả hai cân bằng viết ở đầu bài đều được thiết lập trong cùng một dung dịch, vậy cả $[Zn^{2+}]$ và $[OH^-]$ cùng đều thoả mãn cân bằng phân li phức chất.

$$K_{p.l} = \frac{[Zn^{2+}][OH^-]^4}{[Zn(OH)_4]^{2-}} = 3,5 \times 10^{-16}$$

rút ra : $[Zn(OH)_4]^{2-} = 5,0 \times 10^{-6}M$.

5–14. a) *Tan trong nước*

$$AgBr_{(r)} \rightleftarrows Ag^+_{(aq)} + Br^-_{(aq)}$$

Độ tan S : $[AgBr]_{tan} = [Ag^+] = [Br^-] = S$

$$T_{AgBr} = [Ag^+][Br^-] = S^2 = 5,0 \times 10^{-13}$$

Vậy : *$S_{\text{trong nước}} = 7,1 \times 10^{-7}M$.*

b) *Tan trong dung dịch hypo 1,0M*

$AgBr_{(r)} \rightleftarrows Ag^+_{(aq)} + Br^-_{(aq)}$ $\quad T_{AgBr} = 5,0 \times 10^{-13}$

$Ag^+_{(aq)} + 2S_2O^{2-}_{3(aq)} \rightleftarrows [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}_{(aq)}$ $\quad K_{\text{tạo phức}} = 4,7 \times 10^{13}$

$AgBr_{(r)} + 2S_2O^{2-}_{3(aq)} \rightleftarrows [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}_{(aq)} + Br^-_{(aq)}$ $\quad K_{chung} = T_{AgBr} \times K_{\text{tạo phức}}$

$$K_{p.ứ\ chung} = (5,0 \times 10^{-13})(4,7 \times 10^{13}) = 23,5$$

	$AgBr_{(r)} + 2S_2O^{2-}_{3(aq)}$	$\rightleftarrows [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}_{(aq)}$	$+ Br^-_{(aq)}$
ban đầu	1,0	0	0
khi cân bằng	1,0 – 2S	S	S

https://tieulun.hopto.org

$$K_{p.ứ\ chung} = \frac{S^2}{(1,0-2S)^2} = 23,5$$

Giải ra $S = [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} = 0,45M$.

c) Tiến hành tương tự câu b). Kết quả là :

$$S = [Ag(NH_3)_2]^+ = 2,9 \times 10^{-3}M.$$

Độ tan của AgBr trong dung dịch hypo 1M lớn nhất, kém nhất là trong nước.

5–15. Vì hai hiđroxit có cùng công thức kiểu (1 : 2) nên có thể so sánh tích số tan của chúng và như vậy $Mg(OH)_2$ dễ tan hơn $Cu(OH)_2$ khoảng 10^{10} lần.

Khi thêm OH^- thì $Cu(OH)_2$ kết tủa trước.

$$Mg(OH)_{2(r)} \rightleftarrows Mg^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \qquad T_{Mg(OH)_2} = 6,3 \times 10^{-10}$$

$$Cu(OH)_{2(r)} \rightleftarrows Cu^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \qquad T_{Cu(OH)_2} = 2,2 \times 10^{-20}$$

$[OH^-]$ cần thiết để cho dung dịch $Mg(OH)_2$ bão hoà :

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{T_{Mg(OH)_2}}{[Mg^{2+}]}} = 5,6 \times 10^{-5}M.$$

Đó là nồng độ ion OH^- tối đa để $Mg(OH)_2$ không bị kết tủa.

Nồng độ Cu^{2+} còn lại trong dung dịch.

$$[Cu^{2+}] = \frac{T_{Cu(OH)_2}}{[OH^-]^2} = 7,0 \times 10^{-12}M.$$

Ban đầu $[Cu^{2+}] = 0,10M$, bây giờ giảm xuống còn $7,0 \times 10^{-12}M$, thực tế coi như Cu^{2+} đã kết tủa hết.

5–16. Khi H_2S tan trong nước, các cân bằng sau được thiết lập :

$$H_2S_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows H_3O^+_{(aq)} + HS^-_{(aq)}$$

$$HS^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows 2H_3O^+_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)}$$

$$H_2S_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightleftarrows 2H_3O^+_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)}$$

– *Trong môi trường axit*, các ion H_3O^+ có sẵn trong dung dịch làm chuyển dịch cân bằng phân li H_2S về phía trái (tác dụng của ion cùng tên) làm cho nồng độ của ion S^{2-} giảm xuống rất thấp, do đó chỉ có CuS có tích số tan rất nhỏ mới kết tủa.

– Trong môi trường axit : $[Cu^{2+}][S^{2-}] > T_{CuS}$ có kết tủa CuS

$[Zn^{2+}][S^{2-}] < T_{ZnS}$ không kết tủa

$[Ni^{2+}][S^{2-}] < T_{NiS}$ không kết tủa.

– *Trong môi trường trung tính.* Nồng độ S^{2-} (do H_2S phân li ra) lớn hơn nên ngoài CuS còn có ZnS kết tủa).

– *Trong môi trường bazơ yếu.* Cân bằng phân li H_2S chuyển dịch mạnh về phía phải, nồng độ S^{2-} tăng lên mạnh, vì vậy NiS cùng với ZnS và CuS đều kết tủa.

Như vậy, khi điều chỉnh chính xác pH của dung dịch trước khi cho H_2S lội qua có thể tách từng ion kim loại ra khỏi hỗn hợp các ion Cu^{2+}, Zn^{2+} và Ni^{2+}.

5–17. CoS ít tan hơn MnS nên cần nồng độ S^{2-} thấp hơn để kết tủa CoS khi nồng độ của hai ion kim loại đều bằng 0,0010M.

$$[S^{2-}] = \frac{T_{CoS}}{[Co^{2+}]} = \frac{5,9 \times 10^{-21}}{1 \times 10^{-3}} = 5,9 \times 10^{-18}M.$$

Như vậy, nếu nồng độ S^{2-} hơi nhỏ hơn nồng độ trên thì lượng CoS tối đa sẽ kết tủa trong khi đó ion Mn^{2+} vẫn nằm trong dung dịch.

Cần khống chế pH là bao nhiêu để có nồng độ chính xác của S^{2-} ($5,9 \times 10^{-18}$) khi cho H_2S vào dun g dịch?

Khi hoà tan H_2S xảy ra các quá trình sau :

$$H_2S_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows H_3O^+_{(aq)} + HS^-_{(aq)} \qquad K_{a1} = 1,0 \times 10^{-7}$$

$$HS^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows H_3O^+_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} \qquad K_{a2} = 1,3 \times 10^{-13}$$

$$H_2S_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightleftarrows 2H_3O^+_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} \qquad K_{chung} = K_{a1} \times K_{a2}$$

$$K_{chung} = 1,3 \times 10^{-20}$$

$$[S^{2-}] = \frac{[H_2S]}{[H_3O^+]^2} \times K_{chung}$$

Nồng độ H_2S trong dung dịch bão hoà dưới áp suất 1 atm là 0,10M.

$$[H_3O^+]^2 = \frac{[H_2S]}{[S^{2-}]} \times K_{chung}$$

Giải ra. $[H_3O^+] = 1,6 \times 10^{-3}M \rightarrow pH = 4,8$.

https://tieulun.hopto.org

Chương 6

6–1. Phản ứng diễn ra theo chiều tạo thành axit yếu hơn và bazơ yếu hơn.

Ví dụ phản ứng a) ưu tiên diễn ra theo chiều từ trái sang phải

vì axit NH_4^+ yếu hơn axit HSO_4^-

bazơ SO_4^{2-} yếu hơn bazơ NH_3.

Phản ứng b) ưu tiên diễn ra theo chiều từ phải sang trái

vì axit HCO_3^- yếu hơn axit H_2S

bazơ HS^- yếu hơn bazơ CO_3^{2-}.

6–2. a) Axit nào có K_a lớn nhất là axit mạnh nhất và ngược lại.

b) Axit mạnh nhất có bazơ liên hợp yếu nhất và ngược lại.

6–3. Tương tự câu 6.2.

6–4. a) $$HOCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + OCl^-_{(aq)}$$

$0,10 - x \qquad x \qquad x$

$$K = \frac{[H_3O^+][OCl^-]}{[HOCl]} = 3,5 \times 10^{-8}$$

$$x = [H_3O^+] = [OCl^-] = 5,9 \times 10^{-5} M$$

$[HOCl] \approx 0,10$ M.

b) $$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

$0,10 - x \qquad x \qquad x$

$$\frac{x^2}{0,10 - x} \simeq \frac{x^2}{0,10} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$x = [CH_3COO^-] = 1,3 \times 10^{-3} M$. Đó cũng là nồng độ của axit axetic bị ion hoá $[CH_3COOH]_{ion\ hoá}$.

% phân tử axit bị ion hoá :

$$\frac{[CH_3COOH]_{ion\ hoá}}{[CH_3COOH]_{tổng}} \times 100\% \approx 1,3\%$$

6–5. $$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

Tính tương tự trên $[OH^-] = 1,9 \times 10^{-3} M$, pH = 11,28 ; % ion hoá : 0,95%.

6–6. a) $$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

$0,10 - x \qquad x \qquad x$

$$NaCH_3COO_{(aq)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

0,20 mol

$$K = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{x(0,20 + x)}{0,10 - x} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$x = [H_3O^+] = 9,0 \times 10^{-6} M \rightarrow pH = 5,05$$

b) $$CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$0,010 - x \qquad x \qquad x$

$$\frac{x^2}{0,010 - x} \simeq \frac{x^2}{0,010} = 5,6 \times 10^{-10}$$

$$x = [OH^-] = 2,4 \times 10^{-6} M$$

$[H_3O^+] = 4,2 \times 10^{-9} M \qquad pH = 8,38$

c) $$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$NH_4Cl_{(aq)} \rightarrow NH^+_{4(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

Giải tương tự như câu a)

$[OH^-] = 3,6 \times 10^{-3}$ M → pOH = 4,44 → pH = 9,56.

6–7. a) $[H^+]$ tăng từ 10^{-7} đến 10^{-3} M.

pH giảm từ 7 xuống 3.

b) pH của dung dịch đệm $CH_3COOH/NaCH_3COO$ trước khi thêm HCl vào :

$K = 1,8 \times 10^{-5}$

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

$0,700 - x \qquad x \qquad 0,600 + x$

$$x = [H_3O^+] = 2,1 \times 10^{-5} M$$

pH = 4,68

https://tieulun.hopto.org

– Khi thêm HCl vào dung dịch đệm : [HCl] = 0,001 M.

$$H_3O^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)} + CH_3COOH_{(aq)}$$

(từ HCl)

Sau phản ứng 0 (0,600 – 0,0010)M (0,700 + 0,0010)M

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

0,701 – y y 0,599 + y

$$y = \left[H_3O^+\right] = 2,1 \times 10^{-5} M$$

pH = 4,68 (không đổi)

(nếu lấy các con số với độ chính xác cao hơn, có sự thay đổi rất nhỏ)

6–8.

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

$$K_a = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$\left[H_3O^+\right]^+ = 2,1 \times 10^{-3} M \rightarrow pH = 2,67$$

– Khi thêm muối, nồng độ $[H_3O^+]$ giảm do chuyển dịch cân bằng về bên trái.

$$\left[H_3O^+\right] = 4,5 \times 10^{-5} M \rightarrow pH = 4,35$$

6–9. $pH = 5,00 \rightarrow [H_3O^+] = 1,0 \times 10^{-5}$ M

$$\left[H_3O^+\right] \approx \frac{[axit]_o}{[bazơ]_o} K_a = 1,0 \times 10^{-5}$$

$$\left[H_3O^+\right] \approx \frac{[CH_3COOH]_o}{[CH_3COO^-]_o}(1,8 \times 10^{-5})$$

Tỉ số $\frac{CH_3COOH}{CH_3COO^-}$ phải bằng 1/1,8

Như vậy phải trộn 1 mol CH_3COOH với 1,8 mol $NaCH_3COO$.

6–10. pH của dung dịch đệm :

$$\left[H_3O^+\right] \approx \frac{[axit]_o}{[bazơ]_o} K_a = 1,8 \times 10^{-5} M$$

pH = 4,74

– Khi thêm 0,01 mol NaOH

$$NaOH_{(aq)} + CH_3COOH_{(aq)} \rightleftharpoons NaCH_3COO_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

Sau phản ứng : 0,10 – 0,01 0,10 + 0,01

Vậy sau khi thêm NaOH tính ra thì :

$$[H_3O^+] = 1,5 \times 10^{-5} M \rightarrow pH = 4,82$$

6–11.

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

0,50 – x 0,50 + x

$$x = \left[H_3O^+\right] = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \times K_a$$

Giải ra thì được : $x = \left[H_3O^+\right] = 1,8 \times 10^{-5} M$

pH = 4,74

b) Khi thêm NaOH vào dung dịch

$$[OH^-]_{thêm} = 0,020 M$$

$$CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

Sau khi thêm NaOH 0,50 – 0,020 0 0,50 + 0,020

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

0,48 – x 0,52 + x x

$$x = \left[H_3O^+\right] = 1,7 \times 10^{-5} M$$

pH = 4,77

pH chỉ thay đổi chút ít từ 4,74 – 4,77.

c) Khi thêm HCl vào dung dịch

$$[H_3O^+] = 0,020 M$$

$$CH_3COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

Sau khi thêm HCl 0,50 – 0,020 0 0,50 + 0,020

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

0,52 – x x 0,48 + x

$$x = \left[H_3O^+\right] = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} K_a = 2,0 \times 10^{-5} M$$

pH = 4,70

pH chỉ giảm chút ít từ 4,74 – 4,70.

Sự thay đổi nồng độ CH_3COOH và CH_3COO^- diễn ra theo chiều ngược lại ở b) và c) làm cho pH tăng lên do tăng tính bazơ ở b) và làm cho pH giảm đi do tăng tính axit ở c). Trong cả hai trường hợp chỉ có sự thay đổi pH chút ít.

https://tieulun.hopto.org

6–12. a) Trước khi thêm NaOH :

$$\left[H_3O^+\right] = \left(\frac{0,50}{0,45}\right)(6,8 \times 10^{-4})$$

$$\left[H_3O^+\right] = 7,6 \times 10^{-4}M \rightarrow pH = 3,12$$

b) Sau khi thêm 0,010 mol NaOH

$$[HF] = 0,49M \text{ và } \left[F^-\right] = 0,40M$$

$$[H_3O^+] = 7,2 \times 10^{-4} \text{ M} \rightarrow pH = 3,14$$

6–13. $pH = 10 \rightarrow [H_3O^+] = 1,0 \times 10^{-10}$ M

$$HCO^-_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + CO_3^{2-}$$

$$\left[CO_3^{2-}\right] = \frac{\left[HCO_3^-\right]}{\left[H_3O^+\right]} \times K_a = \frac{(0,20)(4,7 \times 10^{11})}{1,0 \times 10^{-10}} = 0,094M$$

Số mol CO_3^{2-} cần thêm vào 1,5 L dung dịch là 0,14 mol.

Lượng Na_2CO_3 cần thêm vào dung dịch là 15 g Na_2CO_3.

6–14. a) $HCOOH_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)} + NaHCOO_{(aq)}$

Lượng chất ban đầu :	0,0050 mol	0,0050 mol	0
Nồng độ sau khi trộn :	0	0	0,050 M

b) Phương trình thuỷ phân của bazơ axetat :

$$CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

Nồng độ trước khi thuỷ phân :	0,050M	0	0
Khi đạt tới cân bằng :	(0,050 – x)M	xM	xM

$$\frac{x^2}{0,050 - x} = 5,6 \times 10^{-11}$$

$x = \left[OH^-\right] = 1,7 \times 10^{-6}M$, ứng với $[H_3O^+] = 5,9 \times 10^{-9}$ M.

pH = 8,3 môi trường bazơ rõ rệt.

(pH ở điểm tương đương khi chuẩn độ axit yếu bằng bazơ mạnh)

6–15. $H_3O^+_{(aq)} + NH_{3(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)} + NH^+_{4(aq)}$

0,010 mol 0,010 mol 0,010 mol

Nồng độ $[NH_4^+] = 0,067M$.

Phương trình thuỷ phân của axit NH_4^+ :

$$NH^+_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + NH_{3(aq)}$$

Ban đầu :	0,067	0	0
Khi cân bằng :	0,067 – x	x	x

$$\frac{x^2}{0,067 - x} = 5,6 \times 10^{-10}$$

$x = \left[H_3O^+\right] = 6,1 \times 10^{-6}M \rightarrow pH = 5,21$ (môi trường axit).

(pH ở điểm tương đương khi chuẩn độ bazơ yếu bằng axit mạnh).

6–16. a) $NaOH_{(aq)} + CH_3COOH_{(aq)} \rightarrow NaCH_3COO_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

Để trung hoà 20% (của 50 mL axit) chỉ cần 20% (của 50 mL).

NaOH tức là 10 mL NaOH.

Nồng độ của hợp chất ở điểm này là

1) 80% CH_3COOH còn lại chứa trong 60,0 mL dung dịch

$$[CH_3COOH]_{\text{còn lại}} = 6,7 \times 10^{-2}M$$

2) 20% CH_3COOH đã chuyển thành $NaCH_3COO$ chứa trong 60,0 mL dung dịch.

$$[NaCH_3COO] = 1,67 \times 10^{-2}M$$

3) Đó là một dung dịch đệm và $[H_3O^+]$ được tính theo công thức

$$\left[H_3O^+\right] = \frac{[axit]}{[bazơ]}K_a = 7,2 \times 10^{-5}$$

pH = 4,14

b) Sau khi thêm 55,0 mL dung dịch NaOH tức là đã cho dư 5,00 mL NaOH bên ngoài điểm tương đương :

$$\left[OH^-\right] = \frac{(0,0050\,L)(0,100M)}{0,105\,L} = 4,8 \times 10^{-5}M$$

$pOH = 2,32 \rightarrow pH = 11,68$

https://tieulun.hopto.org

6–17. $H_2SO_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \xrightarrow{100\%} H_3O^+_{(aq)} + HSO^-_{4(aq)}$

0,10M   0,10M   0,10M

$HSO^-_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \overset{K=1,2\times10^{-2}}{\rightleftharpoons} H_3O^+_{(aq)} + SO_4^{2-}$

$(0,10 - x)$ $(0,10 + x)$ x

của nấc 1   của nấc 2

Giải ra $x = \left[H_3O^+\right]_{\text{nấc 2}} = \left[SO_4^{2-}\right]_{\text{nấc 2}} = 0,010M$

Kết quả :

$$\left[H_2SO_4\right] = 0 ; \left[HSO_4^-\right] = (0,10 - x) = 0,09M$$

$$\left[SO_4^{2-}\right] = 0,010M ; \left[H_3O^+\right] = 0,10 + x = 0,11M$$

$$\left[OH^-\right] = \frac{K_n}{\left[H_3O^+\right]} = 9,1\times10^{-14}M$$

6–18. • *nấc 1.* $K_1 = 7,5\times10^{-3}$

$$H_3PO_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + H_2PO^-_{4(aq)}$$

Khi cân bằng 0,100 – x   x   x

Tính ra $x = \left[H_3O^+\right]_{\text{nấc 1}} = \left[H_2PO_4^-\right] = 2,4\times10^{-2}M$

$$[H_3PO_4] = 0,100 - x = 7,6\times10^{-2}M$$

• *nấc 2* $K_2 = 6,2\times10^{-8}$

$$H_2PO^-_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HPO^{2-}_{4(aq)}$$

Khi cân bằng $(2,4\times10^{-2} - y)$ $(2,4\times10^{-2} + y)$ y

của nấc 1   của nấc 2

Tính ra $y = \left[HPO_4^{2-}\right] = 6,2\times10^{-8} = \left[H_3O^+\right]_{\text{nấc 2}}$

Nhận xét : $\left[HPO_4^{2-}\right] = K_2$ và $\left[H_3O^+\right]_{\text{nấc 2}} \ll \left[H_3O^+\right]_{\text{nấc 1}}$

Nói chung, trong các dung dịch đa axit yếu có nồng độ vừa phải, ở đó $K_1 >> K_2$ và không có chất điện li nào khác thì *nồng độ của các amion sản ra ở nấc 2 bao giờ cũng bằng* K_2.

• *nấc 3* $K_3 = 3,6\times10^{-13}$

$$HPO^{2-}_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + PO^{3-}_{4(aq)}$$

$6,2\times10^{-8} - z$ $2,4\times10^{-2} + z$ z

từ nấc 1   từ nấc 3

Tính ra $z = [H_3O^+]_{\text{nấc 3}} = [PO_4^{3-}] = 9,3\times10^{-19}M$.

$$\left[OH^-\right] = 4,2\times10^{-13}M$$

Kết quả :

$\left[H_3PO_4\right]$	$= 7,6\times10^{-2}M$	$[HPO_4^{2-}]$	$= 2,4\times10^{-8}M$
$[H_3O^+]$	$= 2,4\times10^{-2}M$	$[OH^-]$	$= 4,2\times10^{-13}M$
$[H_2PO_4^-]$	$= 2,4\times10^{-2}M$	$[PO_4^{3-}]$	$= 9,3\times10^{-19}M$

Nhận xét : Các phân tử H_3PO_4 không ion hoá có nồng độ lớn nhất. Chỉ có các ion H_3O^+ và $H_2PO_4^-$ có nồng độ đáng kể. Điều này cũng đúng đối với các đa axit yếu có hằng số cân bằng ở các nấc cuối rất nhỏ.

6–19. 1) a) PH_3 : có một cặp electron chưa ghép đôi ở P có thể tạo liên kết cho – nhận với một phân tử hay ion còn có obitan liên kết trống. Nó là một bazơ.

b) BCl_3 ở nguyên tử B còn có một obitan hoá trị trống có thể nhận cặp electron chưa liên kết của một phân tử hay ion khác. Nó là một axit.

c) H_2S có hai cặp electron chưa liên kết ở nguyên tử S và giống như H_2O nó là một bazơ.

d) SF_4 có một cặp electron chưa liên kết ở nguyên tử S, vậy nó là một bazơ.

e) ICl_3 có hai cặp electron chưa liên kết ở I, nó là một bazơ.

2) Trong mỗi phản ứng có một cặp axit – bazơ. Chẳng hạn trong phản ứng a) SO_2 cho BF_3 một cặp electron chưa liên kết ; BF_3 nhận cặp electron chưa liên kết của SO_2 để tạo thành một hợp chất mới có liên kết cho nhận.

SO_2 là một bazơ Lơuyts ; BF_3 là một axit Lơuyts.

6–20. 1) Các phân tử NH_3 và ion Cl^- trong mỗi phản ứng trên đều là các bazơ Lơuyts, kết hợp với các ion kim loại Ag^+, Pb^{2+}, Cu^{2+} là những axit Lơuyts tạo thành hợp chất mới có liên kết cho – nhận.

2) Sự tạo thành phức chất $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ trong *phản ứng (c) là tổ hợp của bốn phản ứng* trong đó các phân tử bazơ Lơuyts (NH_3) lần lượt thêm vào ion trung tâm (Cu^{2+}).

Vậy hằng số cân bằng của phản ứng chung (phản ứng c) bằng tích hằng số cân bằng của mỗi phản ứng thành phần.

https://tieulun.hopto.org

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 4NH_{3(aq)} \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}$$

$$K_{\text{phản ứng chung}} = \frac{\left[Cu(NH_3)_4^{2+}\right]}{\left[Cu^{2+}\right]\left[NH_3\right]^4} = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4$$

$$K_{\text{phản ứng chung}} = 6{,}8 \times 10^{12}$$

Hằng số trên được gọi là hằng số tạo thành phức chất (hay hằng số tạo phức) hoặc hằng số bền. Số nghịch đảo của hằng số bền là hằng số phân li, đặc trưng cho sự phân li của phức chất thành ion kim loại và ligan.

6–21.

	$Cu^{2+}_{(aq)}$ +	$4NH_{3(aq)}$ $\rightleftharpoons$	$\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}_{(aq)}$
Nồng độ sau khi trộn các dung dịch nhưng trước khi phản ứng.	$\frac{1}{2}\left(2 \times 10^{-3}\right)M$	$\frac{1}{2}(3{,}00)M$	0

Vì hằng số tạo phức rất lớn ($K = 6{,}8 \times 10^{12}$), nồng độ NH_3 lại cao (1,5 M) nên ta hình dung là khi trộn NH_3 với Cu^{2+}, tất cả các ion Cu^{2+} đã tạo phức $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ nên nồng độ *ban đầu* của phức $[Cu(NH_3)_4]^{2+} = 1 \times 10^{-3}$ M.

Sau đó, ta hình dung là phức phân li một phần để đạt tới trạng thái cân bằng.

	$Cu^{2+}_{(aq)}$ +	$4NH_3$ $\rightleftharpoons$	$\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}_{(aq)}$
Nồng độ sau phản ứng để tạo thành $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	0	$1{,}50 - 4\,(1 \times 10^{-3})M$	(1×10^{-3}) M
Nồng độ khi cân bằng	x	$\left[1{,}50 - 4\left(1 \times 10^{-3}\right) + 4x\right]M$	$\left[\left(1 \times 10^{-3}\right) - x\right]M$

Coi $1{,}50 - 4\,(1 \times 10^{-3}) + 4x \approx 1{,}50$; $1 \times 10^{-3} - x \approx 1 \times 10^{-3}$.

$$K = \frac{\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}}{\left[Cu^{2+}\right]\left[NH_3\right]^4} = \frac{0{,}001}{x(1{,}50)^4} = 6{,}8 \times 10^{12}$$

$$x = \left[Cu^{2+}\right]_{\text{khi cân bằng}} = 2{,}9 \times 10^{-17}\,M$$

6–22. Nồng độ các chất sau khi trộn :

$$\left[Ag^+\right] = \frac{1}{2}\left(1{,}0 \times 10^{-3}\right)M = 5{,}0 \times 10^{-4}\,M$$

$$\left[NH_3\right] = \frac{1}{2}(1{,}0)M = 0{,}50M$$

	$[Ag^+]$	$[NH_3]$	$Ag(NH_3)_2$
– Nồng độ trước khi phản ứng	5×10^{-4}	0,50	0
– Sau khi phản ứng	0	$(0{,}50 - 5 \times 10^{-4})$	5×10^{-4}
– Khi cân bằng	x	$(0{,}50 - 5 \times 10^{-4}) + 2x$	$5 \times 10^{-4} - x$

$$Ag^+_{(aq)} + 2NH_{3(aq)} \rightleftharpoons Ag(NH_3)^+_{2(aq)}$$

$$K = \frac{\left[Ag(NH_3)_2\right]^+}{\left[Ag^+\right]\left[NH_3\right]^2} = 1{,}6 \times 10^7$$

Giải ra : $x = [Ag^+] = 1{,}3 \times 10^{-10}$ M.

6–23.

	$\left[Zn(H_2O)_4\right]^{2+}_{(aq)}$ +	$NH_3(aq)$ $\rightleftharpoons$	$Zn(NH_3)^{2+}_{4(aq)}$
Nồng độ các chất sau khi trộn và trước khi phản ứng	$1{,}3 \times 10^{-3}$ M	5×10^{-3} M	
Sau khi phản ứng hoàn toàn	0	$4(1{,}3 \times 10^{-3})M = 5{,}2 \times 10^{-3}M$	$1{,}3 \times 10^{-3}M$
Nồng độ khi cân bằng	x	$(5{,}2 \times 10^{-2}) - (5{,}2 \times 10^{-3}) + 4x.1{,}3 \times 10^{-3} - x = (4{,}5 \times 10^{-2}) + 4x$	

$$K_{\text{tạo phức}} = \frac{\left[Zn(NH_3)_4^{2+}\right]}{\left[Zn(H_2O)_4^{2+}\right]\left[NH_3\right]^4} = 7{,}8 \times 10^8$$

$$x = \left[Zn(H_2O)_4^{2+}\right]_{\text{còn lại}} = 4{,}1 \times 10^{-7}\,M$$

Vì K lớn nên $\left[Zn(H_2O)_4^{2+}\right]$ còn lại rất nhỏ.

Chương 7

7–3. Các phản ứng (2), (3) (7) không xảy ra.

– Ví dụ phương trình phản ứng (5)

$$Cr_2O^{2-}_{7(aq)} + 14H^+_{(aq)} + 3Hg_2^{2+} \rightarrow 2Cr^{3+}_{(aq)} + 7H_2O_{(l)} + 6Hg^{2+}$$

https://tieulun.hopto.org

7–4. Phản ứng NO_3^- oxi hoá Sn^{2+} có $E^o_{p.ư} = +0,81\ V > 0$

$E^o_{p.ư} > 0 \rightarrow \Delta E^o_{p.ư} < 0 \rightarrow$ phản ứng oxi hoá Sn^{2+} tự diễn biến.

7–5. (1) + (2) viết nghịch $E^o_{p.ư} = 1,19\ V$

(1) + (3) nghịch $E^o_{p.ư} = 0,27\ V$

$(2)_{nghịch}$ + (3) $E^o_{p.ư} = 1,46\ V$

ox : $MnO_2 > NO_3^- > N_2$

kh : $N_2H_5^+ > NO > Mn^{2+}$

7–6. a) $MnO^-_{4(aq)} + 8H^+_{(aq)} + 5e \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$ $E = +1,25\ V$

$Fe^{3+}_{(aq)} + e \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)}$ $E = +0,83\ V$

b) $E_{pin} = +0,42\ V$

7–7. Trở nên mạnh hơn : $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-

Không đổi : Cl_2, Fe^{3+}

Theo phương trình Nec khi $[H^+]$ tăng, E của các cặp $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$, MnO_4^-/Mn^{2+} tăng.

7–8. $E^o_{p.ư} = +0,89\ V$ $\Delta G^o = -nFE^o = -5,2 \times 10^2$ kJ/mol.

7–9. a) $\Delta G^o_{p.ư} = -2,303\ RTlgK \rightarrow K = 1 \times 10^{91}$

b) $lgK = \dfrac{nFE^o_{p.ư}}{2,303RT} \rightarrow K = 1 \times 10^{91}$

7–10. a) $K = 2,4 \times 10^5$

b) $K = 20$

7–11. a) $lgK = \dfrac{nE^o}{0,0592} \rightarrow K = 6,1 \times 10^{-3}$

b) $[Hg_2^{2+}] = 0,10M$; $[Hg^{2+}] = 6,1 \times 10^{-4}M$.

7–12. $K = \dfrac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[CrO_4^{2-}][H^+]^2} = 4,2 \times 10^{-14}$

$[CrO_4^{2-}] = 0,9$ mol/L ; $[Cr_2O_7^{2-}] = 0,05$ mol/L

$\rightarrow [H^+] = 1,2 \times 10^{-8} \rightarrow pH = 7,9$

7–13. $E^o_{p.ư} = \dfrac{0,0592}{n} logK \rightarrow K = 2,6 \times 10^{31}$

$\Delta G^o = -nFE^o = -1,8 \times 10^2$ kJ/mol.

$\Delta G^o = -2,303\ RTlogK \rightarrow K = 2,6 \times 10^{31}$

7–14. $Zn_{(r)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(k)}$

$E_{pin} = E^o_{pin} - \dfrac{0,0592}{n} logQ$

0,522 V 0,76 V

a) $Q = 10^{8,14} = 1,4 \times 10^8$

b) $Q = \dfrac{[Zn^{2+}]p_{H_2}}{[H^+]^2} \rightarrow [H^+] = 8,4 \times 10^{-5}M$

pH = 4,08

7–15. $Cl_{2(k)} + 2e \rightarrow 2Cl^-_{(aq)}$ $E^o = +1,36\ V$

$E = E^o - \dfrac{0,0592}{n} log \dfrac{[Cl^-]^2}{p_{Cl_2}}$

$E = +1,567\ V$

7–16. $E_{pin} = E^o - \dfrac{0,0592}{n} log \dfrac{[Ag^+]_{loãng}}{[Ag^+]_{đặc}}$

a) $E_{pin} = 0,0828\ V$

b) Điện cực A mang dấu dương.

7–17. a) Br_2 được tạo thành ở anôt

H_2 được tạo thành ở catôt

b) O_2 được tạo thành ở anôt

Ag được tạo thành ở catôt

c) O_2 được tạo thành ở anôt

H_2 được tạo thành ở catôt

7–18. Tính số mol crom kim loại được tạo thành.

Tìm số mol electron đi qua dung dịch, từ đó ta thấy 3 mol electron đã được dùng để khử 1 mol ion crom thành crom kim loại. Vì vậy crom trong dung dịch phức phải là crom(III).

https://tieulun.hopto.org

7–19. – Tính số mol chì.

– Tính số mol electron do chì sản ra.

– Tính điện lượng Q ứng với số mol electron do chì sản ra.

$$Q = It \rightarrow t = \frac{Q}{I}$$

$t = 2,82 \times 10^5$ giây trong 78,3 giờ.

7–20. $Cr^{3+}_{(aq)} + 3e \rightarrow Cr_{(r)}$

Số mol electron trao đổi = 3 × số mol crom tạo thành

Q = số mol electron × 96500 C = It

I = 6,4 A.

7–21. $(25 \times 10^3\ A)(3600\ s/h) = 9,0 \times 10^7\ C/h$.

$9,0 \times 10^7$ C/h ứng với $9,3 \times 10^2$ mol electron /h.

a) Sản ra được $2,2 \times 10^4$g natri/h

b) $(9 \times 10^7\ C)(7,0\ V) = 6,3 \times 10^8\ J$

$(6,3 \times 10^8\ J)(1\ kWh/3,60 \times 10^6\ J) = 180\ kWh$.

7–22. $Cr_2O^{2-}_{7(aq)} + 3SO^{2-}_{3(aq)} + 8H^+_{(aq)} \rightarrow 3SO^{2-}_{4(aq)} + 2Cr^{3+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$

1mol 3mol

Nồng độ Na_2SO_3 là 0,2793M.

7–23. $E^\circ = +0,5$ V phản ứng tự diễn biến

$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -RTlnK$

$K = 2,8 \times 10^8$

$2H^+_{(aq)} + 2e \rightarrow H_{2(k)}$ $E_{2H^+/H_2} = -0,059pH = \sim 0,18\ V$

$1 \times 10^{-3}M \rightarrow pH = 3$

7–24. $Cr \xrightarrow{E^\circ ?} Cr^{2+} \xrightarrow{+0,41\,V} Cr^{3+}$ ($Cr \rightarrow Cr^{3+}$: 0,7 V)

$$\frac{2E^\circ + 0,41}{3} = 0,7\ V \rightarrow E^\circ = \sim 0,85\ V$$

a) $HCl_{(aq)} + Cr_{(r)} \rightarrow CrCl_{2(aq)} \xrightarrow{\Delta G^\circ < 0} CrCl_{3(aq)}$

$Mo_{(r)} + HCl_{(aq)} \rightarrow$ thực tế không tác dụng vì $E_{p.ư}$ quá nhỏ.

b) $Cr + 2HCl \xrightarrow{700^\circ C} CrCl_2 + H_2$

c) Khử bằng hỗn hống Zn.

d) $2Cr^{2+}_{(aq)} + Hg^{2+}_2 \rightarrow 2Hg_{(l)} + 2Cr^{3+}$

xanh tím

e) $3Co^{2+}_{(aq)} + 2Cr_{(r)} \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Co$ $E^\circ = +0,47\ V$

Không đẩy được kẽm.

7–25. a) môi trường bazơ

b) $lgK = -\frac{nE^\circ F}{2,303RT} \rightarrow E^\circ = 1,2\ V \rightarrow K \sim 10^{41}$

c) môi trường bazơ

d) rất chậm vì $E^\circ_{p.ư} \sim 0,1\ V$

7–26. a) $2VO^+_{2(aq)} + SO_{2(k)} \rightarrow 2VO^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$ $E^\circ_{p.ư} = +0,83\ V$

b) $2VO^+_{2(aq)} + 3Zn_{(aq)} + 8H^+_{(aq)} \rightarrow 2V^{2+} + 3Zn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$ $E^\circ_{p.ư} = +1,13\ V$

tím

c) $VO^{2+}_{(aq)} + V^{2+}_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow 2V^{3+} + H_2O_{(l)}$ $E^\circ_{p.ư} = +0,51\ V$

lục

– Các đại lượng E° đối với phản ứng a) và c) thu được từ việc tổ hợp thế khử chuẩn của các cặp oxi hoá – khử ghi trong bảng thế điện cực.

– E° đối với phản ứng b) thu được như sau :

$VO_2^+ \xrightarrow{+1,00\,V} VO^{2+} \xrightarrow{+0,3\,V} V^{3+} \xrightarrow{-0,2\,V} V^{2+}$ ($VO_2^+ \rightarrow V^{2+}$: E° ?)

$$E^\circ = \frac{1,00 + 0,3 - 0,2}{3} = \frac{1,1}{3} = +0,37\ V$$

$E^\circ = +0,37$ V là thế của bán phản ứng

$VO_2^+ + 4H^+ + 2e \rightarrow V^{2+} + 2H_2O$

E° của phản ứng (b) = +0,37 – (–0,76) = 1,13 V

VO_2^+ : chất oxi hoá ; V^{3+} : chất khử yếu ; V^{2+} : chất khử mạnh.

7–27. $\Delta G^\circ_{p.ư} = \sum m\Delta G^\circ_{tt\,(sản\ phẩm)} - \sum n\Delta G^\circ_{tt\,(chất\ tham\ gia\ p.ư)}$

Tra phụ lục 1, thấy $\Delta G^\circ_{tt(Al_2O_3)}$ có giá trị âm nhất so với ΔG°_{tt} của các oxit Fe_2O_3, MnO_2, Cr_2O_3, do đó :

https://tieulun.hopto.org

a) $2Al_{(r)} + Fe_2O_{3(r)} \rightarrow Al_2O_{3(r)} + 2Fe_{(r)}$ $\quad \Delta G^o_{p.ư} < 0$

$2Al_{(r)} + Cr_2O_{3(r)} \rightarrow Al_2O_{3(r)} + 2Cr_{(r)}$ $\quad \Delta G^o_{p.ư} < 0$

$2Al_{(r)} + \frac{3}{2}MnO_2 \rightarrow Al_2O_{3(r)} + \frac{3}{2}Mn_{(r)}$ $\quad \Delta G^o_{p.ư} < 0$

b) Theo phụ lục 1 thì :

$$\Delta G^o_{tt(Cr_2O_3)} < \Delta G^o_{tt(Fe_2O_3)} < \Delta G^o_{tt(MnO_2)}$$

(chú ý : ΔG^o_{tt} ở đây tính theo kJ/mol đương lượng)

Vì vậy, Cr đẩy Fe và Mn ra khỏi các oxit tương ứng

Fe đẩy Mn ra khỏi oxit tương ứng.

c) Tra bảng thế điện cực thì :

$$E^o_{Mn^{2+}/Mn} < E^o_{Cr^{2+}/Cr} < E^o_{Fe^{2+}/Fe} < E^o_{Fe^{3+}/Fe}$$

Vì vậy : Mn đẩy crom và sắt ra khỏi dung dịch muối tan

crom đẩy sắt ra khỏi dung dịch muối tan

So sánh với câu b) :

Trật tự "đẩy nhau" của các kim loại trong dung dịch nước có khác với trật tự đẩy nhau của các kim loại khi không có mặt của dung môi. Đó là do vai trò của năng lượng hiđrat hoá của các cation khác nhau (ngoài ra cũng cần lưu ý là năng lượng mạng lưới của các oxit khác năng lượng mạng lưới của các muối).

7–28. a) $2MnO^-_{4(aq)} + 5SO^{2-}_{3(aq)} + 6H^+_{(aq)} \rightarrow 2Mn^{2+}_{(aq)} + 5SO^{2-}_{4(aq)} + 3H_2O_{(l)}$

$2MnO^-_{4(aq)} + 3SO^{2-}_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow 2MnO_{2(r)} + 3SO^{2-}_{4(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$

$2MnO^-_{4(aq)} + SO^{2-}_{3(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow 2MnO^{2-}_{4(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)} + H_2O_{(l)}$

b) Tính $E_{MnO^-_4/Mn^{2+}}$ ở ba môi trường

$$MnO^-_{4(aq)} + 8H^+_{(aq)} + 5e \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$$

$$E = E^o + \frac{0,059}{n}\log\frac{[MnO^-_4][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Nếu coi $[MnO^-_4] = [Mn^{2+}] = 1$ thì :

$$E = E^o + \frac{0,059}{5}\log[H^+]^8$$

$$= E^o - \frac{8 \times 0,059}{5}pH$$

$$E = 1,54 - \frac{8}{5} \times 0,059pH$$

1) Môi trường axit → pH càng nhỏ, E càng lớn, khả năng oxi hoá càng mạnh.

2) Môi trường trung tính → pH = 7 khả năng oxi hoá kém hơn môi trường axit.

3) Môi trường bazơ → pH > 7 khả năng oxi hoá càng kém hơn.

c) Tính hằng số cân bằng của phản ứng tự phân huỷ MnO_4^{2-}

$3MnO^{2-}_{4(aq)} \rightarrow 2MnO^-_{4(aq)} + MnO_{2(r)}$

$MnO^{2-}_{4(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 2e \rightarrow MnO_{2(r)} + 2H_2O$ $\quad E^o = 2,26$ V

$2 \times |$ $MnO^{2-}_{4(aq)} - 1e \rightarrow MnO^-_{4(aq)}$ $\quad E^o = -0,56$ V

$3MnO^{2-}_{4(aq)} + 4H^+_{(aq)} \rightarrow 2MnO^-_{4(aq)} + MnO_{2(r)} + 2H_2O$ $\quad E^o_{p.ư} = 1,70$ V

$$\boxed{K = 10^{nE^o_{p.ư}/0,059} = 10^{2\times 1,70/0,059}}$$

7–29. a) Cả Fe(II) và Fe(III) đều bền (không có khả năng tự oxi hoá – khử) trong môi trường axit cũng như trong môi trường kiềm.

b) Trong môi trường kiềm Fe(II) dễ bị oxi hoá thành Fe(III) hơn vì $E^o < 0 \rightarrow \Delta G^o < 0$, phản ứng tự diễn biến.

Chẳng hạn trong môi trường kiềm, $Fe(OH)_2$ để ngoài không khí một thời gian sẽ chuyển thành $Fe(OH)_3$.

c) Trong môi trường kiềm, Fe(III) dễ có khả năng tạo thành Fe(VI) vì ΔG^o ít dương hơn.

Tuy nhiên, trong dung dịch không thể tạo thành FeO_4^{2-} được vì ΔG^o của quá trình có trị số dương nhưng khi nung chảy muối sắt với kiềm có thể thực hiện được việc chuyển hoá trên.

d) $Fe \xrightarrow{+0,44\,V} Fe^{2+} \xrightarrow{-0,77\,V} Fe^{3+}$ (Fe → Fe^{3+}: $E^o_{Fe \rightarrow Fe^{3+}}$?)

$$E^o_{Fe\rightarrow Fe^{3+}} = \frac{(2\times 0,44) + (-0,77)}{3} = \frac{0,11}{3} \approx 0,04 \text{ V}$$

Khi cho Fe vào H_2SO_4 1M có khả năng cho cả muối Fe^{2+} và Fe^{3+} vì $E^o_{Fe\rightarrow Fe^{2+}} = +0,44$ V và $E^o_{Fe\rightarrow Fe^{3+}} = 0,04$ V, đều có giá trị dương. Tuy nhiên, vì $E^o_{Fe\rightarrow Fe^{3+}}$ rất nhỏ so với $E^o_{Fe\rightarrow Fe^{2+}}$ nên ưu tiên tạo thành Fe^{2+}.

https://tieulun.hopto.org

7–30. $Cl_{2(k)} \rightarrow Cl_{2(aq)}$ $K_1 = 0{,}062$

$$K_1 = \frac{[Cl_{2(aq)}]}{[Cl_{2(k)}]} = 0{,}062 \rightarrow \text{nếu } [Cl_{2(k)}] = 1 \text{ mol/L}$$

thì $[Cl_{2(aq)}] = 0{,}062$ mol/L

$$K_2 = 10^{nE^0/0{,}059}$$

$$\frac{1}{2}Cl_2 + 1e \rightarrow Cl^- \qquad E_o = 1{,}36 \text{ V}$$

$$\frac{1}{2}Cl_2 + H_2O - 1e \rightarrow H^+ + HOCl \qquad E_o = -1{,}63 \text{ V}$$

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow H^+ + Cl^- + HOCl \qquad E^o_{p.ư} = -0{,}27 \text{ V}$$

$$K_2 = 10^{-0{,}27/0{,}059} = 10^{-4{,}5}$$

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow H^+ + Cl^- + HOCl \qquad K = 10^{-4{,}5}$$

$$\frac{[H^+][Cl^-][HOCl]}{[Cl_2][H_2O]} = 10^{-4{,}5}$$

$$[H^+] = [Cl^-] = [HOCl] = x$$

$$[Cl_2] = (0{,}062 \text{ mol/L}) - x$$

$$\frac{x^3}{0{,}062 - x} = 10^{-4{,}5} = 4{,}2 \times 10^{-4}$$

$$0{,}062 - x \cong 0{,}062$$

Tính ra thì $x = [H^+] = 0{,}03$ mol/L

$$pH = -\log[H^+] = 1{,}5.$$

MỤC LỤC

Lời nói đầu 3

Chương 1

SỰ BIẾN ĐỔI NĂNG LƯỢNG CỦA CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC

Những nét chính trong chương 7
§1. Định luật bảo toàn và chuyển hoá năng lượng 7
1.1. Khối lượng và năng lượng 7
1.2. Các dạng năng lượng. Năng lượng hoá học 8
1.3. Hệ mất năng lượng. Hệ nhận năng lượng 10
1.4. Nhiệt và công : Hai dạng truyền năng lượng 11
1.5. Định luật bảo toàn năng lượng 14
1.6. Đơn vị năng lượng 14
§2. Entanpi : Nhiệt của phản ứng hoá học 15
2.1. Ý nghĩa của Entanpi 15
2.2. Sự biến đổi năng lượng của các quá trình hoá học 18
2.3. Nhiệt của một số quá trình quan trọng 19
§3. Xác định nhiệt của các phản ứng hoá học 21
3.1. Định luật Hess 22
3.2. Áp dụng định luật Hess để tính $\Delta H^o_{p.ư}$ từ ΔH^o_{tt} các chất tham gia phản ứng và sản phẩm của phản ứng 23
3.3. Áp dụng định luật Hess để tính $\Delta H^o_{p.ư}$ dựa vào năng lượng liên kết hoá học $\Delta H^o_{l.k}$ 27
3.4. Áp dụng định luật Hess để tính năng lượng mạng lưới tinh thể. Chu trình Booc- Habơ (Born – Haber) 31
3.5. Áp dụng định luật Hess để tính nhiệt hiđrat hoá 34
Bài tập 38

https://tieulun.hopto.org

Chương 2

CHIỀU CỦA CÁC PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

Những nét chính trong chương 42

§1. Sự tự diễn biến của các quá trình

1.1. Khái niệm chung 42

1.2. Hai yếu tố quy định sự tự diễn biến 43

§2. Entropi thước đo độ mất trật tự của một hệ

2.1. Entropi và độ mất trật tự 45

2.2. Entropi và nguyên lí thứ 3 của nhiệt động học 47

2.3. Tiên đoán sự biến đổi entropi đối với một số quá trình 48

2.4. Xác định sự biến đổi entropi (ΔS) đối với các quá trình chuyển pha thuận nghịch 50

2.5. Xác định sự biến đổi entropi đối với các phản ứng hoá học ($\Delta S^0_{p.ư}$) 51

§3. Entropi là nguyên lí thứ hai của nhiệt động học 53

§4. Năng lượng tự do Gibbs (Jip) và chiều diễn biến của quá trình 55

4.1. Năng lượng tự do Gibbs 55

4.2. Năng lượng tự do và chiều diễn biến của quá trình 55

4.3. Sự biến đổi ΔG đối với các phản ứng hoá học 57

4.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến chiều tự diễn biến của quá trình 61

4.5. Ảnh hưởng của nồng độ và áp suất của các chất đối với sự tự diễn biến của quá trình 64

4.6. Mức độ diễn biến của một phản ứng hoá học 66

Bài tập 71

Chương 3

TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG HOÁ HỌC

Những nét chính trong chương 75

§1. Định nghĩa tốc độ phản ứng và cách xác định 76

§2. Những yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng 80

2.1. Bản chất của chất phản ứng 80

2.2. Ảnh hưởng của nồng độ 81

2.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ 92

2.4. Ảnh hưởng của xúc tác 102

Bài tập 113

Chương 4

CÁC LOẠI PHẢN ỨNG CHÍNH TRONG HOÁ VÔ CƠ

Những nét chính trong chương 117

§1. Cách phân loại thứ nhất (có tính chất lịch sử) 117

1.1. Phản ứng hoá hợp 117

1.2. Phản ứng phân tích 118

1.3. Phản ứng thế 119

§2. Cách phân loại thứ hai

2.1. Phản ứng không kèm theo sự thay đổi số oxi hoá của các nguyên tố : Phản ứng trao đổi 120

2.2. Phản ứng kèm theo sự thay đổi số oxi hoá : Phản ứng oxi hoá – khử 121

Bài tập 123

Chương 5

PHẢN ỨNG KẾT TỦA

Những nét chính trong chương 126

§1. Sự hoà tan các muối 126

1.1. Năng lượng tách các ion 126

1.2. Sự hiđrat hoá các ion 127

1.3. Mô tả các phản ứng hoá học trong dung dịch nước 129

§2. Phản ứng kết tủa 130

§3. Hằng số tích số tan

3.1. Biểu thức hằng số tích số tan 132

3.2. Xác định tích số tan từ độ tan của một hợp chất 135

3.3. Tích số tan xác định độ tan của hợp chất ít tan 136

3.4. Dựa vào tích số tan so sánh độ tan tương đối của các chất 137

§4. Sự kết tủa của các chất ít tan

4.1. Tích số tan T và tỉ số phản ứng Q_t 138

4.2. Hiệu ứng của ion chung đối với tích số tan của các chất ít tan 143

§5. Kết tủa phân đoạn 147

§6. Cân bằng đồng thời 150

§7. Sự hoà tan kết tủa 153

7.1. Chuyển một ion thành chất điện li yếu 153

7.2. Chuyển một ion thành chất khác bằng phản ứng oxi hoá - khử 154

7.3. Tạo thành ion phức 155

Bài tập 156

https://tieulun.hopto.org

Chương 6

PHẢN ỨNG AXIT - BAZƠ

Những nét chính trong chương 159

Phần I : **Sự phát triển các thuyết axit – bazơ**

§1. Một số thuyết axit, bazơ trước Arêniuyts 160

§2. Thuyết axit - bazơ của Arêniuyts 161

2.1. Những điểm chính về thuyết axit – bazơ của Arêniuyts 162

2.2. Độ mạnh của axit – bazơ theo Arêniuyts 163

2.3. Nhận xét chung về thuyết Arêniuyts 165

§3. Sự điện li của nước – thang pH

3.1. Sự điện li của nước 167

3.2. Thang pH 170

§4. Thuyết proton về axit – bazơ của Bronstet – Laury 174

4.1. Định nghĩa về axit – bazơ 174

4.2. Cặp axit – bazơ 176

4.3. Độ mạnh của axit – bazơ 179

4.4. Tính chất axit – bazơ của các muối : sự thuỷ phân 194

4.5. Các đa axit 195

4.6. Những ưu điểm và những hạn chế của thuyết Bronstet – Laury 198

§5. Thuyết electron về axit – bazơ của Louyts (Lewis 1930)

5.1. Định nghĩa 198

5.2. Axit Louyts 199

5.3. Bazơ Louyts 201

5.4. Những điểm chưa hoàn thiện của thuyết Louyts 202

§6. Nhận xét về các thuyết axit – bazơ

6.1. Các thuyết axit – bazơ khác 202

6.2. Nhận xét về các thuyết axit – bazơ.
Ý nghĩa thực tiễn của thuyết axit – bazơ hiện đại 203

Phần II : **Phản ứng axit – bazơ**

§7. Các phản ứng axit – bazơ 206

7.1. Chiều của phản ứng axit – bazơ 206

7.2. Phản ứng giữa axit mạnh với bazơ mạnh 207

7.3. Phản ứng giữa axit yếu và bazơ mạnh 208

7.4. Phản ứng giữa axit mạnh và bazơ yếu 208

7.5. Phản ứng giữa axit yếu và bazơ yếu 209

7.6. Ý nghĩa thực tiễn của phản ứng axit – bazơ và phản ứng kết tủa 212

§ 8. Hiệu ứng ion chung và dung dịch đệm

8.1. Hiệu ứng ion chung và dung dịch đệm 215

8.2. Tác dụng đệm 220

8.3. Khả năng đệm và phạm vi đệm 224

8.4. Pha chế dung dịch đệm 225

§9. Chuẩn độ axit – bazơ 227

9.1. Cách chuẩn độ axit – bazơ 228

9.2. Chất chỉ thị axit – bazơ và việc đo pH 229

9.3. Đường cong chuẩn độ 232

Bài tập 242

Chương 7

PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ

Những nét chính trong chương 248

§1. Một số khái niệm chung

1.1. Định nghĩa 249

1.2. Số oxi hoá 250

1.3. Một số thuật ngữ có liên quan đến phản ứng oxi hoá - khử 251

§2. Cân bằng phương trình phản ứng oxi hoá - khử 253

2.1. Phương pháp thăng bằng số oxi hoá 253

2.2. Phương pháp nửa phản ứng (hay phương pháp ion – electron) 257

§3. Thế điện cực

3.1. Khái niệm về phản ứng điện cực 262

3.2. Thế của pin 265

§4. Cách sử dụng bảng thế điện cực 277

4.1. Dự đoán chiều tự diễn biến của một phản ứng oxi hoá - khử 277

4.2. Tính hằng số cân bằng của một phản ứng oxi hoá - khử 282

4.3. Dự đoán độ bền tương đối của các trạng thái oxi hoá khác nhau của một nguyên tố 284

4.4. Dãy hoạt động hoá học của các kim loại 291

§5. Các yếu tố ảnh hưởng đến thế điện cực 296

5.1. Phương trình Nec 296

5.2. Ảnh hưởng của nồng độ và áp suất chất oxi hoá và chất khử 297

5.3. Ảnh hưởng của môi trường 304

5.4. Sự tham gia phản ứng oxi hoá - khử của nước 308

5.5. Sự tạo thành sản phẩm phản ứng 310

https://tieulun.hopto.org

§6. Các phản ứng hoá học trong pin, acquy 312
6.1. Hiện tượng phân cực trong pin 312
6.2. Pin sơ cấp 313
6.3. Pin thứ cấp 316
6.4. Pin nhiên liệu 319
6.5. Một số loại pin mới được sáng chế 321
§7. Sự điện phân
7.1. Sự vận hành của một bình điện phân 323
7.2. Điện phân hỗn hợp muối nóng chảy 325
7.3. Điện phân dung dịch muối 327
7.4. Quá thế và ý nghĩa thực tiễn của quá thế 328
7.5. Định luật Faraday về điện phân 331
§8. Chuẩn độ oxi hoá khử 335
§9. Phản ứng oxi hoá khử trong môi trường khô 338
9.1. Sự phụ thuộc của năng lượng tự do vào nhiệt độ ($\Delta G^o - T$). Giản đồ Ellingham 339
9.2. Các phản ứng xảy ra trong lò cao 345
Bài tập 349
Phụ lục 1 : Các giá trị nhiệt động chuẩn (ΔH^o_{tt}, S^o, ΔG^o_{tt}) của một số chất (ở 298 K) 356
Phụ lục 2 : Tích số tan (T) của một số chất ở 25^oC 362
Hướng dẫn giải bài tập 365
Mục lục 410

Chịu trách nhiệm xuất bản :
Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập NGUYỄN QUÝ THAO
Tổ chức bản thảo và chịu trách nhiệm nội dung :
Phó Tổng biên tập PHAN XUÂN THÀNH
Giám đốc CTCP Dịch vụ xuất bản Giáo dục Hà Nội PHAN KẾ THÁI

Biên tập lần đầu :
PHÙNG PHƯƠNG LIÊN

Biên tập tái bản và sửa bản in :
NGUYỄN VĂN NGUYÊN

Trình bày bìa :
LƯƠNG QUỐC HIỆP

Vẽ hình :
NGUYỄN HỒNG VY

Chế bản :
BAN HOÁ

MỘT SỐ PHẢN ỨNG TRONG HÓA HỌC VÔ CƠ

Mã số: 7K602h0 – DAI

In 1.000 bản (QĐ : 23), khổ 19 x 27 cm. In tại Công ty Cổ phần In Hà Nội
Địa chỉ : Lô 6B, CN5 cụm công nghiệp Ngọc Hồi, huyện Thanh Trì, Hà Nội.
Số ĐKKH xuất bản : 19 – 2010/CXB/411 – 2244/GD.
In xong và nộp lưu chiểu tháng 6 năm 2010.

https://tieulun.hopto.org